

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DA CALCINAÇÃO DA MAGNÉSIA PRECIPITADA SOBRE O  
PROCESSAMENTO DE CIMENTOS DE FOSFATO DE MAGNÉSIO**

Gustavo Rocha de Paula

São Carlos – SP  
2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DA CALCINAÇÃO DA MAGNÉSIA PRECIPITADA SOBRE O  
PROCESSAMENTO DE CIMENTOS DE FOSFATO DE MAGNÉSIO**

Gustavo Rocha de Paula

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS – SP

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P324ec

Paula, Gustavo Rocha de.

Efeito da calcinação da magnésia precipitada sobre o processamento de cimentos de fosfato de magnésio / Gustavo Rocha de Paula. -- São Carlos : UFSCar, 2005. 236 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Cimento. 2. Óxido de magnésio. 3. Fosfato de magnésio. 4. Calcinação. 5. Microondas. 6. Aditivos I. Título.

CDD: 620.135 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

À memória do Thiago, que muito me ensinou.

## VITAE DO CANDIDATO

Especialista em Gestão e Auditoria Ambiental pela Universidad de Las Palmas (2004), Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2001), Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos- SP (1998).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

GUSTAVO ROCHA DE PAULA

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 20 DE DEZEMBRO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
Orientador  
PPG-CEM -UFSCar

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
PPG-CEM - UFSCar

---

Prof. Dr. João Baptista Baldo  
PPG-CEM - UFSCar

---

Prof. Dr. Holmer Savastano Junior  
FZEA - USP

---

Dr. Eduardo Quinteiro  
CITEC-CCB



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcio R. Morelli pela orientação, amizade e dedicação demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho, acreditando sempre na capacidade de execução deste projeto.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior pelo acesso proporcionado ao Laboratório de Construções Rurais da FZEA-USP e pela oportunidade de trabalho.

Ao Prof. Dr. Anselmo O. Boschi e ao Dr. Eduardo Quintero, responsáveis por despertar em mim o interesse pela pesquisa.

Ao Prof. Dr. João Baptista Baldo pelo empréstimo do forno microondas, essencial para desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus pais, Wilson e Ana Lucia, e a Sandra, pelo amor e por sempre estarem ao lado, me dando força e coragem para continuar sempre.

A toda a minha família, em especial aos meus irmãos e aos meus avós que sempre me apoiaram.

Aos amigos Helder, Christian, Charles, Arturo, Honda, Claudia, Gabi, Glauber, Mateus e Eduardo, sempre presentes comigo nesta empreitada auxiliando no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica: Walter, Zezinho, Lula, Binoto, pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

À todos que direta e indiretamente colaboraram para que este doutorado se completasse.

E principalmente a DEUS.



## RESUMO

É grande o interesse por materiais sintetizados a temperatura ambiente, pois representam uma alternativa para os atuais problemas de energia. Deste grupo faz parte a classe dos cimentos de fosfato de magnésio, cerâmicas moldáveis que combinam baixa densidade e boa resistência mecânica em curtos intervalos de tempo. A principal desvantagem destes materiais reside em seu custo, ainda elevado se comparado ao cimento Portland. A etapa de calcinação do óxido de magnésio (MgO), necessária devido a elevada reatividade desse óxido com fosfatos é sobretudo onerosa, sem falar da necessidade da adição de retardantes afim de aumentar o tempo de pega destes cimentos. O presente trabalho teve como objetivos estudar formas de se aumentar o tempo de pega destes cimentos, e avaliar alternativas para se diminuir a temperatura de calcinação do MgO. Para tanto foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de Hg, picnometria de He, e medidas de distribuição de tamanhos de partículas, área superficial específica, densidade aparente e resistência mecânica a compressão para caracterização dos pós de MgO e dos cimentos. Sob o ponto de vista científico-tecnológico, a principal contribuição deste trabalho foi o emprego tanto de aditivos formadores de fase líquida quanto do forno de microondas para a calcinação do MgO. Nessas condições foram obtidos pós com adequada distribuição de tamanhos de partículas e baixa área superficial, que levaram a cimentos com maior tempo de reação e alta resistência mecânica. A calcinação do MgO em microondas à 900 °C, na presença de matérias primas absorvedoras desta radiação, resultou em cimentos com propriedades superiores aos obtidos com pós calcinados em forno convencional em temperaturas da ordem de 1100 °C. Outra vantagem foi a utilização de uma taxa de aquecimento cinco vezes maior e um tempo de patamar quatro vezes menor comparada à queima convencional. Tal fato vem a demonstrar o uso promissor da aditivação e da queima em forno de microondas para a diminuição da temperatura de calcinação do MgO e otimização das propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio.



## **CALCINATION EFFECT OF PRECIPITATED MAGNESIA ON THE PROCESSING OF MAGNESIA PHOSPHATE CEMENTS**

### **ABSTRACT**

It is great the interest for materials synthesized at room temperature because they represent an alternative for the current problems of energy. The class of magnesia phosphate cements belongs to this group, being mouldable ceramics that combine low density and good mechanical strength in a short period of time. The main disadvantage of these materials resides in their cost, even high if compared to Portland cement. The calcination stage of the magnesium oxide (MgO), necessary due to the high reactivity of that oxide with phosphates, is especially costly, besides the need of the addition of retardants to increase the setting time of these cements. The present work aimed to study forms of increasing the setting time of these cements and to evaluate alternatives to decrease the calcination temperature of MgO powders. Techniques such as X ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electronic microscopy, Hg porosimetry, He picnometry, and analyses of particle size distribution, specific surface area, apparent density and compression strength were used for the characterization of the calcined MgO powders and the cements. In a scientific-technological point of view, the main contribution of this work was the use of both liquid phase former additives and the microwave radiation for the calcination of MgO. In these conditions powders with appropriate particle size distributions and low specific surface areas were produced, which led to cements with longer reaction time and high mechanical strength. The microwave assisted calcination of MgO powders at 900 °C, with microwave absorbing raw materials, resulted in cements with superior properties when compared to those ones produced with powders calcined in conventional furnaces at 1100 °C. Another advantage was a heating rate five times faster and the temperature dwell four times shorter than those ones used in conventional firing. Such facts demonstrate the promising use of additives and the microwave firing to decrease the temperature of calcination of MgO and optimize the properties of magnesia phosphate cements.



## PUBLICAÇÕES

PAULA, G.R & MORELLI, M.R. Algumas Variáveis que Influenciam nas Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 46<sup>o</sup>, 2002, Anais

PAULA, G.R & MORELLI, M.R. Efeito da Dopagem dos Pós de MgO nas Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 47<sup>o</sup>, 2003, Anais

PAULA, G.R & MORELLI, M.R. Calcinação por Microondas para a Otimização das Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 48<sup>o</sup>, 2004, Anais



## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxxvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1 Cerâmicas Quimicamente Ligadas (“Chemically Bonded Ceramics” – CBCs) : Desenvolvimento e Aplicações.....	3
2.2 CBPCs: Química para a Formação de Cerâmicas .....	4
2.3 Cimentos de Fosfato de Magnésio e Amônia: Propriedades.....	11
2.4 Calcinação e Dopagem dos Pós de MgO.....	16
2.5 Processamento por Microondas: Interação com os Materiais Cerâmicos.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3.1 Materiais.....	33
3.1.1 Etapa 01 – Caracterização das Matérias Primas.....	33
3.1.2 Etapa 02 – Efeito da Relação MgO/NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> nas Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	34
3.1.3 Etapa 03 - Efeito da Concentração de Água nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	35
3.1.4 Etapa 04 - Efeito da Concentração de Retardante nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	36
3.1.5 Etapa 05 - Efeito da Aditivção dos Pós de MgO sobre as Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	37

3.1.6 Etapa 06 - Efeito da Calcinação de Pós de MgO em Microondas sobre as Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	39
3.2 Métodos.....	40
3.2.1 Calcinação dos Pós de MgO.....	40
3.2.2 Preparação e Conformação do. Cimentos.....	41
3.2.3 Medidas Indiretas do Tempo de Pega.....	41
3.2.4 Difração de Raios X.....	42
3.2.5 Área Superficial Específica (BET).....	43
3.2.6 Distribuição de Tamanho de Partículas.....	44
3.2.7 Medidas de pH.....	46
3.2.8 Porosimetria de Mercúrio.....	47
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
3.2.10 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	49
3.2.11 Densidade Real.....	50
3.2.12 Densidade e Porosidade Aparente.....	50
3.2.13 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.	51
3.2.14 Resistência Mecânica a Compressão.....	51
3.2.15 Dilatometria.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 Caracterização das Matérias Primas.....	55
4.2 Efeito da Relação MgO/NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> nas Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	68
4.3 Efeito da Concentração de Água nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio .....	88
4.4 Efeito da Concentração de Retardante nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	106
4.5 Efeito da Aditivção dos Pós de MgO sobre as Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	119
4.6 Efeito da Calcinação de Pós de MgO em Microondas sobre as Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio.....	181
5 CONCLUSÕES .....	227
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	231
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	233



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Valores de $pK_{sp}$ e $pH_{min}$ para alguns óxidos metálicos ...	8
Tabela 3.1 - Matérias primas para a preparação dos cimentos de fosfato de magnésio .....	33
Tabela 3.2 - Composições de cimentos de fosfato de magnésio preparadas a partir das matérias primas da Tabela 3.1 .	34
Tabela 3.3 - Composições empregadas para o estudo do efeito da quantidade de água em amostras de cimento de fosfato de magnésio .....	36
Tabela 3.4 - Composições empregadas para o estudo do efeito da quantidade de ácido bórico em amostras de cimento de fosfato de magnésio .....	37
Tabela 3.5 - Aditivos formadores de fase líquida empregados na calcinação de pós de MgO .....	38
Tabela 4.1 - Análise química das matérias primas base empregadas na preparação dos cimentos de fosfato de magnésio ....	55
Tabela 4.2 - Densidade real dos pós de MgO preparados nas diferentes condições .....	63
Tabela 4.3 - Densidade real dos pós de MgO preparados nas diferentes condições, medida por porosimetria de Hg ...	65
Tabela 4.4 - Área superficial específica dos pós de MgO preparados nas diferentes condições .....	65
Tabela 4.5 - Variação do pH dos cimentos de fosfato de magnésio em função da quantidade de água e de retardantes. Com 1 minuto após a mistura .....	112
Tabela 4.6 - Efeito da % de H <sub>2</sub> O e de retardante na resistência mecânica a compressão da composição C_01, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h .....	117

Tabela 4.7 - Efeito da % de H <sub>2</sub> O e de retardante na resistência mecânica a compressão da composição C_04, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h .....	118
Tabela 4.8 - Área superficial específica dos pós de MgO com diferentes aditivos .....	125
Tabela 4.9 - %AA e DA dos cimentos produzidos a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com os diferentes aditivos .....	128
Tabela 4.10 - Resistência mecânica à compressão dos cimentos (composição C_04) preparados a partir de pós de MgO com e sem aditivo L –com 15% de retardante e 60% H <sub>2</sub> O .....	132
Tabela 4.11 - Temperatura de formação de líquido eutético para os sistemas utilizados .....	134
Tabela 4.12 - Área superficial específica dos pós de MgO calcinados após a adição de elementos formadores de líquido eutético .....	134
Tabela 4.13 - %AA e DA dos cimentos (composição C_04) produzidos a partir de pós de MgO calcinados após a adição de diferentes formadores de líquidos eutéticos ..	135
Tabela 4.14 - Área superficial específica dos pós de MgO + aditivo L calcinados a diferentes temperaturas .....	153
Tabela 4.15 - Densidade real dos pós de MgO + Aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas, obtidos em ensaio por picnometria de He .....	154
Tabela 4.16 - %AA e DA dos cimentos produzidos a partir do aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas .....	158
Tabela 4.17 - Resistência Mecânica à compressão dos cimentos aditivados calcinados a diferentes temperaturas – 15% de retardante e 60% H <sub>2</sub> O .....	159

Tabela 4.18 - Área superficial específica dos pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de aditivos	160
Tabela 4.19 - %AA e DA dos cimentos produzidos a partir do aditivo L com diferentes concentrações de aditivos. Valores do cimento padrão para referência	163
Tabela 4.20 - Resistência Mecânica à compressão dos cimentos calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de aditivos – 15% de retardante com 60% H <sub>2</sub> O de mistura	164
Tabela 4.21 - %AA e D.A dos cimentos produzidos a partir do aditivo L com diferentes condições de mistura. Concentração de H <sub>2</sub> O de mistura de 60%	173
Tabela 4.22 - Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L (0,75%) calcinados à diferentes temperaturas, a uma taxa de 50°C/min com tempo de patamar de 30 minutos	208
Tabela 4.23 - Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , calcinados em microondas a uma taxa de 50°C/min com 30 minutos de patamar	214
Tabela 4.24 - Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , e calcinados em forno convencional	216



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Solubilidade de óxidos divalentes e trivalentes em função do pH .....	8
Figura 2.2 - Superfície de curvatura de dois poros de aproximadamente mesmo volume e ângulo diedral, porém com diferentes números de coordenação (N): (A) possui maior N que (B) .....	19
Figura 2.3 - Configuração que ilustra o processo de “sintering” e “coarsening” de um aglomerado durante a calcinação ...	21
Figura 2.4 - Padrões de aquecimento em fornos convencional e microondas .....	25
Figura 2.5 - Modos de interação das microondas com diversos tipos de materiais .....	26
Figura 2.6 - Modos de interação da radiação microondas com diversos tipos de materiais .....	29
Figura 2.7 - Constante dielétrica relativa (8 a 10 Hz) versus temperatura .....	31
Figura 2.8 - Perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) (8 a 10 GHz) versus temperatura	32
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de obtenção mistura e caracterização dos cimentos de fosfato de magnésio ....	53
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X dos pós de MgO: precipitado e calcinados à 900°C/2h e 1100 °C/2h .....	56
Figura 4.2 - Difratogramas de raios X do ácido bórico empregado ...	57
Figura 4.3 - Difratogramas de raios X do fosfato de amônio monobásico empregado .....	58
Figura 4.4 - IV do pó de fosfato de amônio empregado .....	59
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO: a) precipitado sem calcinação; b) calcinado à 900 °C/2h; c) calcinado à 1100 °C/2h (Aumento de 100.000 X) .....	60

Figura 4.6 -	Distribuição de tamanho de partícula dos pós de MgO: a) precipitado sem calcinação; b) calcinado à 900 °C/2h; c) calcinado à 1100 °C/2h .....	61
Figura 4.7 -	Porosimetria de Hg dos pós de MgO sob diferentes graus de calcinação .....	62
Figura 4.8 -	Curvas de pH em função da adição de MgO a uma solução ácida com 5% de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	66
Figura 4.9 -	Difratogramas de raios X dos cimentos com base na Tabela 3.2, preparados a partir de pós de MgO calcinaados à 1100 °C/2h. Fases: + - struvita; * - dittmarita; o – óxido de magnésio .....	68
Figura 4.10 -	Difratogramas de raios X das composições C_04 e C_S, preparadas a partir de pós de MgO calcinaados à 1100 °C/2h. Fases: + - struvita; * - dittmarita; o – óxido de magnésio .....	70
Figura 4.11 -	Difratogramas de raios X das composições com base na Tabela 3.2, preparadas a partir de pós de MgO calcinaados à 900 °C/2h. Fases: + - struvita; * - dittmarita; o – óxido de magnésio .....	71
Figura 4.12 -	Difratogramas de raios X da composição C_01, preparada a partir de pós de MgO calcinaados à 1100 °C/2h e 900 °C/2h Fases: + - struvita; * - dittmarita; o – óxido de magnésio .....	72
Figura 4.13 -	Difratogramas de raios X dos cimentos da composição C_01, preparados a partir de pós de MgO calcinaados à 1100 °C/2h e com diferentes idades. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; * - dittmarita .....	72
Figura 4.14 -	Difratogramas de raios X dos cimentos da composição C_04, preparados a partir de pós de MgO calcinaados à 1100 °C/2h e com diferentes idades. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; * - dittmarita .....	73

Figura 4.15 - IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C (idade de 28 dias) .....	74
Figura 4.16 - IV da superfície dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C (idade de 28 dias) .....	76
Figura 4.17 - Densidade aparente das diferentes composições com base na Tabela 3.2, preparadas a partir de pós-calcinados à 900 °C/2h .....	77
Figura 4.18 - Porosimetria de mercúrio das amostras de cimento com base na Tabela 3.2 e preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Concentração de água de mistura de 60% .....	79
Figura 4.19 - Porosimetria de mercúrio das amostras de cimento com base na Tabela 3.2 e preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Concentração de água de mistura de 60% .....	79
Figura 4.20 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação durante a pega das composições com base na Tabela 3.2. Para amostras com pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e com relação ácido bórico/MgO = 15% ...	81
Figura 4.21 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação durante a pega das composições com base na Tabela 3.2. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com relação ácido bórico/MgO = 15% .....	81
Figura 4.22 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação durante a pega das composições com base na Tabela 3.2. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com relação ácido bórico/MgO = 40% .....	83

- Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de varredura das diferentes composições estudadas, com base na Tabela 3.2 , preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. a) C\_01; b) C\_02; c) C\_03; d) C\_04; e) struvita na C\_S; f) dittmarita na C\_04 ..... 84
- Figura 4.24 - IV das composições C\_04 e C\_S, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C. Com 60% de H<sub>2</sub>O de mistura e 15% de retardantes (sobre a massa de MgO) ..... 86
- Figura 4.25 - Difratogramas de raios-X de amostras da composição C\_01, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio . 89
- Figura 4.26 - Difratogramas de raios X de amostras da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio ..... 90
- Figura 4.27 - IV das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h ..... 91
- Figura 4.28 - Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C\_01, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h ..... 92
- Figura 4.29 - Efeito da quantidade de água adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h ..... 92
- Figura 4.30 - Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_01 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h ..... 94

- Figura 4.31 - Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h ..... 94
- Figura 4.32 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras da: a) C\_01 – 80% H<sub>2</sub>O; b) C\_01 – 60% H<sub>2</sub>O; c) C\_01 – 40% H<sub>2</sub>O; d) C\_04 – 80% H<sub>2</sub>O, e) C\_04 – 60% H<sub>2</sub>O; f) C\_04 – 40% H<sub>2</sub>O preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C ..... 96
- Figura 4.33 - Difrátogramas de raios X das amostras da composição C\_01 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Fases: + - *struvita*; \* - *dittmarita*; o – *óxido de magnésio* ..... 98
- Figura 4.34 - Difrátogramas de raios X das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Fases: + - *struvita*; \* - *dittmarita*; o – *óxido de magnésio* ..... 98
- Figura 4.35 - Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C\_01. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h ..... 100
- Figura 4.36 - Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C\_04. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h ..... 100
- Figura 4.37 - Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_01 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h ..... 101

Figura 4.38 - Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós calcinados à 900 °C/2h .....	102
Figura 4.39 - Volume de Hg liberado após alívio de pressão em ensaio de porosimetria de Hg. Curvas para amostras com diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C .....	103
Figura 4.40 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras da: a) C_01 – 80% H <sub>2</sub> O; d) C_01 – 60% H <sub>2</sub> O; c) C_01 – 40% H <sub>2</sub> O; d) C_04 – 80% H <sub>2</sub> O, e) C_04 – 60% H <sub>2</sub> O; f) C_04 – 40% H <sub>2</sub> O preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C .....	104
Figura 4.41 - Difractometria de raios X de amostras da composição C_01, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante. Teor de H <sub>2</sub> O de 60% .....	107
Figura 4.42 - Difractometria de raios X de amostras da composição C_04 preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante. Teor de H <sub>2</sub> O de 60% .....	107
Figura 4.43 - IV dos cimentos preparados a partir da C_04 com diferentes concentrações de retardantes e teor de H <sub>2</sub> O de 60% .....	108
Figura 4.44 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para a composição C_01, com base na Tabela 3.4. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 60% de H <sub>2</sub> O .....	109
Figura 4.45 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para a composição C_04, com base na Tabela 3.4. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 60% de H <sub>2</sub> O .....	109

- Figura 4.46 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para amostras das composições C\_01 e C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e teor de água de 60% ..... 110
- Figura 4.47 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para as composições C\_01 e C\_04 com diferentes concentrações de retardantes, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e com 60% de H<sub>2</sub>O ..... 112
- Figura 4.48 - Efeito da quantidade de retardante nas curvas de tempo versus temperatura da composição C\_01. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 80% H<sub>2</sub>O ..... 112
- Figura 4.49 - Efeito da quantidade de retardante nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C\_04. Para amostras de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 80% H<sub>2</sub>O ..... 113
- Figura 4.50 - Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_01, preparadas a partir de pós de MgO calcinados a 1100 °C/2h com diferentes concentrações de retardantes e teor de H<sub>2</sub>O de 60% ..... 114
- Figura 4.51 - Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados a 1100 °C/2h com diferentes concentrações de retardantes e teor de H<sub>2</sub>O de 60% ..... 114
- Figura 4.52 - Difractometria de raios X das amostras da composição C\_01, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante. Fases: + - **struvita**; o – **óxido de magnésio** .. 115

Figura 4.53 -	Curvas de tempo versus temperatura de início de reação dos cimentos com pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, na presença de diferentes aditivos formadores de líquido com base na Tabela 3.5. Amostras com 60% de H <sub>2</sub> O de mistura e com relação ácido bórico/MgO = 15% .....	119
Figura 4.54 -	Difratogramas de raios X dos pós de MgO: Padrão, MgO + Aditivo L e MgO + Aditivo M calcinados à 1100 °C/2h. Fase: o – óxido de magnésio .....	121
Figura 4.55 -	Distribuição granulométrica dos pós de MgO com e sem aditivo L, após calcinação à 1100 °C/2h .....	122
Figura 4.56 -	Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO: a) MgO + Aditivo M (imagem com SE); b) MgO + Aditivo M (imagem com BSE); c) MgO + Aditivo L (imagem com SE); d) MgO Padrão (imagem com SE). (10.000 X) .....	123
Figura 4.57 -	Distribuição de tamanho de partícula dos pós de MgO: a) MgO precipitado sem calcinação; b) MgO Padrão calcinado à 1100 °C/2h; c) MgO+ Aditivo L calcinado a 1100 °C/2h; d) MgO+ Aditivo M calcinado à 1100 °C/2h. ....	124
Figura 4.58 -	Curvas de pH em função da adição de MgO. Com MgO Padrão calcinado em diferentes temperaturas e com MgO + Aditivo L calcinado à 1100 °C/2h .....	126
Figura 4.59 -	Curvas de % RI <sub>q</sub> versus Temperatura (°C) para o MgO Padrão e o MgO + Aditivo L .....	127
Figura 4.60	Curvas de Taxa-RI <sub>q</sub> (%) versus Temperatura (°C) para o MgO Padrão e o MgO + Dopante L .....	127
Figura 4.61 -	Porosimetria de Mercúrio dos cimentos de MgO aditivados com base na composição C_04 e com 15% de retardantes .....	129

- Figura 4.62 - Difractogramas de raios X das composições de cimentos de fosfato de magnésio com base na C\_04 e preparadas a partir da adição de MgO com e sem aditivo L. Fases: + - **struvita**; \* - **dittmarita**; o – **óxido de magnésio** ..... 130
- Figura 4.63 - IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C, com e sem aditivo L ..... 131
- Figura 4.64 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação dos cimentos da composição C\_04, preparados a partir de pós de MgO com diferentes aditivos calcinados à 1100 °C/2h. Amostras com 15% de retardantes e teor de H<sub>2</sub>O de 60% ..... 133
- Figura 4.65 - Pastilhas de aditivo L sobre pastilhas de MgO, calcinadas à: a) 650 °C; b) 750 °C/2h, c) 850 °C, d) 1100 °C ..... 136
- Figura 4.66 - Mapeamento de pastilha de aditivo L sobre pastilha de MgO, calcinada a diferentes temperaturas e obtidas em ensaio por microscopia eletrônica de varredura (MEV): a) 650 °C (imagem BSE), b) 650 °C (mapeamento), c) 750 °C (imagem BSE), d) 750 °C (mapeamento), e) 850 °C (imagem BSE), f) 850 °C (mapeamento), g) 1100 °C (imagem BSE) e h) 1100 °C (mapeamento) . 139
- Figura 4.67 - Pastilhas de aditivo Q sobre pastilhas de MgO, calcinadas à: a) 650 °C; b) 750 °C/2h, c) 850 °C, d) 1100 °C ..... 141

- Figura 4.68 - Mapeamento de pastilha de aditivo Q sobre pastilha de MgO, calcinada a diferentes temperaturas e obtidas em ensaio por MEV: a) 650 °C (imagem BSE), b) 650 °C (mapeamento), c) 750 °C (imagem BSE), d) 750 °C (mapeamento), e) 850 °C (imagem BSE), f) 850 °C (mapeamento), g) 1100 °C (imagem BSE) e h) 1100 °C (mapeamento) ..... 142
- Figura 4.69 - Curvas de %  $RI_q$  versus Temperatura (°C) para amostras de MgO com e sem aditivos L e Q ..... 143
- Figura 4.70 - Curvas de Taxa- $RI_q$  (%) versus Temperatura (°C) para amostras de MgO com e sem aditivos L e Q ..... 144
- Figura 4.71 - Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da composição C\_04, preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, sem a presença do aditivo L: a) 500x; b) 2000x ; c) 2000x; d) 5000x (imagens com SE) ..... 145
- Figura 4.72 - Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da C\_04, preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com 0,5% em mol de aditivo L: a) 500x; b) 2000x ; d) 5000x (imagens com SE) ..... 146
- Figura 4.73 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO calcinados com aditivo L à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante (com base na C\_04 com 60% H<sub>2</sub>O) ..... 147
- Figura 4.74 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO padrão calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante (com base na C\_04 com 60% H<sub>2</sub>O) ..... 148

Figura 4.75 - Difrátogramas de raios X das amostras de cimento com base em pós de MgO calcinados na presença do aditivo L, com diferentes concentrações de retardantes. Fases: + - <b>struvita</b> ; o – <b>óxido de magnésio</b> .....	149
Figura 4.76 - Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da C_04, preparados de pós de MgO com aditivo L, com diferentes concentrações de retardantes: a) 40% retardante; b) 25% retardante; c) 15% retardante .....	150
Figura 4.77 - Porosimetria de Hg das amostras da composição C_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados com aditivo L à 1100 °C/2h, e com diferentes concentrações de retardantes .....	151
Figura 4.78 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO com aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas. (relação ácido bórico/MgO = 15% com 60% H <sub>2</sub> O) .....	152
Figura 4.79 - Difrátogramas de raios X dos pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas. Fase: o – <b>óxido de magnésio</b> .....	154
Figura 4.80 - Difrátogramas de raiosX dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas. Fases: + - <b>struvita</b> ; * - <b>dittmarita</b> ; o – <b>óxido de magnésio</b> .....	155
Figura 4.81 - IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO com aditivo L calcinados a diferentes temperaturas .....	156
Figura 4.82 - Distribuição de tamanho das partículas dos pós de MgO com aditivo L e calcinados a diferentes temperaturas .....	157

- Figura 4.83 - Porosimetria de Hg de amostras de cimento de fosfato de magnésio preparadas a partir de pós de MgO + Aditivo L calcinadas à 1000 °C/2h, 1100 °C/2h e 1200 °C/2h ..... 157
- Figura 4.84 - Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO com aditivo L, calcinados à 1100°C/2h para diferentes concentrações de aditivos (0,25% - 0,5% e 0,75%). Relação: ácido bórico/MgO = 15% com 60% H<sub>2</sub>O ..... 160
- Figura 4.85 - Difrátogramas de raios X dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de aditivos. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio ..... 161
- Figura 4.86 - Porosimetria de Hg dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de aditivos ..... 162
- Figura 4.87 - Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de aditivos, calcinados à 1100 °C/2h ..... 163
- Figura 4.88 - Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da C\_04, preparados a partir de pós de MgO com aditivo L, com diferentes concentrações de aditivos e em diferentes aumentos: a) 0,25% - 500x; b) 0,25% - 1000x; c) 0,25%- 2000x; d) 0,75%-500x; e) 0,75%-1000x; f) 0,75%-2000x ..... 165
- Figura 4.89 - IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO com diferentes concentrações de aditivos e calcinados à 1100 °C ..... 166

Figura 4.90 - Difractogramas de raios-X das composições de cimentos de fosfato de magnésio com base na C_04, preparadas a partir dos pós de MgO com aditivo L calcinadas à 1100°C , em diferentes regiões da amostra. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio .....	167
Figura 4.91 - IV do cimento de fosfato de magnésio, em suas regiões superior e inferior, preparados a partir de pós de MgO, aditivados e calcinados à 1100 °C .....	168
Figura 4.92 - Difractogramas de raios-X para os cimentos de fosfato de magnésio, processados em diferentes condições de mistura .....	169
Figura 4.93 - Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO com aditivo L, processadas a diferentes condições (ácido bórico/MgO = 15% com 60% H <sub>2</sub> O) .....	170
Figura 4.94 - IV dos cimentos de fosfato de magnésio, processados em diferentes condições de mistura .....	171
Figura 4.95 - Microscopia eletrônica de varredura da C_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com aditivo L, sob diferentes condições de mistura: a) 01 minuto; b) 60 minutos .....	172
Figura 4.96 - Porosimetria de Hg das amostras de C_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com aditivo L, sob diferentes condições de mistura : 01 e 60 minutos .....	174
Figura 4.97 - Porosimetria de Hg dos cimentos preparados a partir da adição de 0,5% de plastificante e 0,05% de agente dispersante .....	175

Figura 4.98 - Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos (composição C_04), preparados a partir de pós de MgO Padrão calcinados à 1100 °C/2h, sob diferentes condições: a) sem agentes dispersantes e plastificantes; b) com 0,5% plastificante e 0,05% em massa de dispersante .....	176
Figura 4.99 - Porosimetria de Hg dos cimentos preparados a partir da adição de 0,5% de aditivo plastificante e 0,05% de agente dispersante .....	177
Figura 4.100 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos (composição C_04), preparados a partir de pós de MgO + aditivo L, calcinados à 1100 °C/2h sob diferentes condições: a) sem aditivos orgânicos (50x); b) com 0,5% plastificante e 0,05% em massa de dispersante (50x); c) sem aditivos orgânicos, com 60% H <sub>2</sub> O (2000x); d) com 0,5% plastificante e 0,05% em massa de dispersante (2000x) .....	178
Figura 4.101 Difractogramas de raios-X para os cimentos de fosfato de magnésio, processados com e sem aditivos .....	179
Figura 4.102 Área superficial versus temperatura dos pós de MgO com e sem aditivo L calcinados em forno convencional e em microondas .....	182
Figura 4.103 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO padrão calcinados em microondas. Taxa de 50 °C/min com tempo de patamar de trinta minutos .....	183
Figura 4.104 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas. Taxa de 50 °C/min com tempo de patamar de trinta minutos .....	183

Figura 4.105	Pós de MgO calcinados em forno convencional à: a) 900 °C; c) 950 °C; e) 1000 °C; g) 1100 °C (taxa de 10 °C/min com patamar de 2 horas). Pós de MgO calcinados em microondas à: b) 900 °C; d) 950 °C; f) 1000 °C; h) 1100 °C (taxa de 50 °C/min com patamar de 30 minutos) .....	185
Figura 4.106	Pós de MgO + Aditivo L calcinados em forno convencional à: a) 900 °C; c) 950 °C; e) 1000 °C; g) 1100 °C (taxa de 10 °C/min com patamar de 2 horas). Pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à: b) 900 °C; d) 950 °C; f) 1000 °C; h) 1100 °C (taxa de 50 °C/min com patamar de 30 minutos) .....	187
Figura 4.107	Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO, calcinados em microondas a diferentes temperaturas (retardantes = 15% com 60% H <sub>2</sub> O) .....	188
Figura 4.108	Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós aditivados com aditivo L, calcinados em microondas a diferentes temperaturas (retardantes = 15% com 50% H <sub>2</sub> O) .....	188
Figura 4.109	Porosimetria de Hg dos cimentos dos pós de MgO Padrão calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Concentração de H <sub>2</sub> O de 60% .....	190
Figura 4.110	Porosimetria de Hg dos cimentos dos pós de “MgO + Aditivo L” calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Concentração de H <sub>2</sub> O de 50% .....	190

- Figura 4.111 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO padrão calcinados em microondas à diferentes temperaturas: a) 1000 °C – 100x; b) 1100 °C – 100x; c) 1000 °C – 500x; d) 1100 °C – 500x; e) 1000 °C – 2000x; f) 1100 °C – 2000x ..... 192
- Figura 4.112 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + aditivo L calcinados em microondas à diferentes temperaturas: a) 1000 °C – 100x; b) 1100 °C – 100x; c) 1000 °C – 500x; d) 1100 °C – 500x; e) 1000 °C – 2000x; f) 1100 °C – 2000x ..... 193
- Figura 4.113 Difrátogramas de raios X dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO padrão calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Fases: + - **struvita**; \* - **dittmarita**; o – **óxido de magnésio** ..... 194
- Figura 4.114 Difrátogramas de raios X dos cimentos preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Fases: + - **struvita**; o – **óxido de magnésio** ..... 195
- Figura 4.115 Curvas de tempo de reação versus temperatura para composições de cimento preparadas a partir de pós aditivados com aditivo L, calcinados em microondas a 1000 °C, a diferentes tempos de patamar (taxa de aquecimento de 50 °C/min, retardante = 15% com 60% H<sub>2</sub>O) ..... 197
- Figura 4.116 Curva de área superficial versus temperatura dos pós de MgO calcinados em microondas a vários tempos de patamar ..... 197
- Figura 4.117 Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO + Aditivo L, calcinados em microondas à 1000 °C com diferentes tempos de patamar: (a) 15 minutos; b) 30 minutos; e) 60 minutos ..... 198

Figura 4.118	Porosimetria de Hg dos cimentos dos pós de “MgO + Aditivo L” calcinados em microondas a 1000 °C, com diferentes tempos de patamar. (Taxa de aquecimento de 50 °C/min) .....	199
Figura 4.119	Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas a diferentes tempos de patamar .....	200
Figura 4.120	Difratogramas de raios X dos pós de MgO + aditivo L calcinados à 1000 °C com diferentes tempos de patamar em microondas. Fases: + - <b>struvita</b> ; o – <b>óxido de magnésio</b> .....	201
Figura 4.121	Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas com diferentes tempos de patamar: a) 15 min. (100x); b) 30 min. (100x); c) 15 min. (500x); d) 30 min. (500x); e) 15 min. (2000x); f) 30 min. (2000x) .....	202
Figura 4.122	Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós aditivados com aditivo L, calcinados em microondas a 1000°C, a diferentes taxas de aquecimento. (ácido bórico/MgO = 15% com 50% H <sub>2</sub> O). .....	203
Figura 4.123	Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO+ Aditivo L calcinados a 1000 °C por 30 minutos em microondas a diferentes taxas de aquecimento: a)50°C/min; b)100°C/min; c) Forno convencional (Padrão de referência)– 1100°C/2h-10°C/min .....	204
Figura 4.124	Porosimetria de Hg dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à 1000 °C, com diferentes taxas de aquecimento. Calcinação em microondas com patamar de 30 minutos .....	205

Figura 4.125	Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas a diferentes taxas de aquecimento. Calcinação em microondas com patamar de trinta minutos .....	206
Figura 4.126	Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós com 0,75% em mol de aditivo L, calcinados em microondas a diferentes temperaturas, com tempo de patamar de trinta minutos. (ácido bórico/MgO = 15% com 50% H <sub>2</sub> O) .....	207
Figura 4.127	Porosimetria de Hg dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L (0,75%) calcinados em microondas a diferentes temperaturas, a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min. (Tempo de patamar: 30 min) .....	209
Figura 4.128	Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados sob diferentes condições: a) 0,75% aditivos a 900 °C em microondas (100x); b) 0,75% de aditivos a 950 °C em microondas (100x); c) 0,5% aditivos a 1000 °C em microondas (100x); d) 0,5% aditivos a 1100 °C em forno convencional (100x); e) 0,75% aditivos a 900 °C em microondas (2000x); f) 0,75% aditivos a 950 °C em microondas (2000x); g) 0,5% aditivos a 1000 °C em microondas (2000x); h) 0,5% aditivos a 1100 °C em forno convencional (2000x) .....	211
Figura 4.129	Microscopia eletrônica de varredura dos cristais de struvita dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados em microondas a 950°C com diferentes concentrações de aditivos: a) 0,75% de aditivo L; b) 0,50% de aditivo L .....	212

- Figura 4.130 Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir da incorporação de 5 a 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aos pós de MgO com 0,5% em mol de aditivo L, calcinados em microondas a  $900^\circ\text{C}$ . Tempo de patamar de 30 minutos com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  (ácido bórico/MgO = 15% com 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ) ..... 214
- Figura 4.131 Curvas de tempo vs. temperatura para composições de cimento preparadas a partir da incorporação de 5 a 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a pós de MgO com 0,5% em mol de aditivo L e calcinados em forno convencional a  $900^\circ\text{C}$ . Tempo de patamar de 2h com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (ácido bórico/MgO = 15% com 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ) ....., 215
- Figura 4.132 Microscopia eletrônica de varredura dos pós da Tabela 4.22 calcinados em microondas: a) MgO + Aditivo L + 5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $900^\circ\text{C}$ ; b) MgO + Aditivo L + 15%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $900^\circ\text{C}$ ; c) MgO + Aditivo L -  $900^\circ\text{C}$ ; d) MgO + Aditivo L -  $1000^\circ\text{C}$ ; f) MgO + Aditivo L -  $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$  (calcinação em forno convencional) ..... 217
- Figura 4.133 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO aditivados e na presença de diferentes concentrações de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ..... 218
- Figura 4.134 Difractogramas de raios X dos pós de MgO + Aditivo L com 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinados a  $900^\circ\text{C}$  em forno convencional e em microondas. (Taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  com 30 minutos de patamar). Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - magnetita; # - hematita ..... 219
- Figura 4.135 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO aditivados e na presença de diferentes concentrações de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ..... 220

- Figura 4.136 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir de pós de MgO aditivados e calcinados em microondas: a) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (100x); b) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (100x); c) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (500x); d) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (500x); e) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (1000x); f) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (1000x); g) MgO + Aditivo L - 900°C (100x); h) MgO + Aditivo L - 1000°C (100x) ..... 222
- Figura 4.137 Difratogramas de raios-X dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, calcinados a 900 °C em forno de microondas. (Taxa de aquecimento de 50°C/min com 30 minutos de patamar). Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - magnetita ..... 223
- Figura 4.138 Difratogramas de raios-X dos cimentos dos pós de “MgO + Aditivo L” com 15% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, calcinados a 900 °C em forno de microondas e em forno convencional. (Taxa de aquecimento de 50°C/min com 30 minutos de patamar). Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - magnetita; # - hematita ..... 224

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
BET	Ensaio para determinação de área superficial específica
BSE	Elétrons retroespalhados
$C^o_A$	Concentração em peso do elemento A no padrão
$C_A$	Concentração em peso do elemento A na amostra
CBPCs	Chemically Bonded Phosphate Ceramics
$C_p$	Capacidade Calorífica
$dA_S$	Variação da área de superfície das partículas
$dA_B$	Variação da área de contorno de grãos (pescoço) das partículas
d	Distância interplanar dos planos da rede
D	Profundidade da penetração da radiação microondas
$D_L$	Difusão pelo retículo
$D_B$	Difusão pelo contorno de grão
$D_S$	Difusão pela superfície
$D_G$	Difusão pelo volume
DA	Densidade aparente
$D_{BET}$	Diâmetro esférico equivalente
$D_i$	Diâmetro da partícula
$D_m$	Diâmetro médio das partículas
E	Campo elétrico
eV	Eletron-volt
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
f	Frequência
$F_Z$	Fator de correção devido ao número atômico
$F_A$	Fator de correção devido à absorção
$F_F$	Fator de correção devido à fluorescência
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
g	Gravidade
GHz	Gigahertz

H	Distância de sedimentação
Hg	Mercúrio
H <sub>2</sub> O	Água
$I_A$	Intensidade dos raios-X (característicos) de A na amostra
$I_A^o$	Intensidade dos raios-X (característicos) de A no padrão
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
J <sub>O2</sub>	Fluxo de oxigênios
K <sub>b</sub>	Constante de Boltzmann
K	Constante de dissociação
K	Coeficiente ótico da célula e da forma das partículas
K(D <sub>i</sub> )	Coeficiente de absorção de luz das partículas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal
M <sub>s</sub>	Massa seca
M <sub>u</sub>	Massa úmida
M <sub>i</sub>	Massa imersa
n	Número inteiro correspondendo à ordem de difração
N	Número de coordenação
N <sub>C</sub>	Número de coordenação crítico
N <sub>i</sub>	Número de partículas
pH	Potencial hidrogeniônico
pH <sub>min</sub>	Potencial hidrogeniônico mínimo para a formação de cerâmicas
pK <sub>sp</sub>	Logarítmo da constante de solubilidade
PA	Porosidade aparente
P	Potência
P <sub>ap</sub>	Pressão aplicada
R <sub>i</sub>	Raio de intrusão de H <sub>g</sub>
RI <sub>q</sub>	Retração linear de queima
RMC	Resistência mecânica a compressão
S <sub>BET</sub>	Área superficial específica
SE	Elétrons secundários
T	Temperatura

$\Delta T$	Variação de temperatura
$t$	Tempo
$X_1$	Distância entre o centro de rotação e o plano de sedimentação
$X_2$	Distância entre o centro de rotação e o plano de medida
%	Porcentagem
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\delta$	Ângulo de perda dielétrica
$\epsilon'$	Constante dielétrica
$\epsilon_r'$	Constante dielétrica relativa
$\epsilon''$	Fator de perda
$\epsilon^*$	Constante dielétrica complexa
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\phi$	Diâmetro do corpo e prova
$\gamma_s$	Energia superficial
$\gamma_B$	Energia de contorno
$\gamma_{LV}$	Energia de interface líquido-vapor
$\eta_0$	Viscosidade do meio dispersor
$\varphi$	Ângulo de contato entre as partículas
$\varphi_e$	Ângulo diedral de equilíbrio
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de difração de raios-X
$\rho$	Densidade do material
$\rho_L$	Densidade do líquido
$\rho_s$	Densidade da suspensão
$\rho_t$	Densidade teórica
$\omega$	Ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra
$\omega(t)$	Velocidade angular
$2n$	Valência do óxido metálico

## 1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas (“chemically bonded phosphate ceramics” -CBPCs) são cerâmicas formadas a partir da reação de óxidos inorgânicos com uma solução de fosfatos solúveis em água. A grande vantagem destas cerâmicas é que como no cimento Portland, adquirem resistência mecânica à temperatura ambiente, porém com propriedades superiores a este, antes só encontradas nas cerâmicas sinterizadas. Isso se deve em parte ao seu tipo de ligação, de natureza covalente, derivada de reações ácido-base e de maior resistência mecânica. A menor densidade das CBPCs quando comparada a do cimento Portland leva também a produtos com elevada relação resistência/peso, importante critério empregado na seleção de materiais.

Os cimentos de fosfato de magnésio e amônio pertencem à classe das CBPCs, uma vez que são formados a partir da reação entre o óxido de magnésio (MgO) e um fosfato de amônio, como o monofosfato dihidrogênio amônia ( $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Mesmo apresentando as propriedades acima, o seu maior custo se comparado ao do cimento Portland tem se tornado um empecilho para sua larga aplicação. Estudos indicam que os cimentos de fosfato de magnésio após adição de cinza volante, substituta parcial do óxido de magnésio, é quase duas vezes mais caro que o cimento Portland comum. Isso se deve, sobretudo ao maior custo de suas matérias primas, que especificamente para o MgO, precisa ainda ser calcinado a elevadas temperaturas para minimizar a sua elevada reatividade com os fosfatos, aumentar o tempo de pega do cimento e assim permitir a sua aplicabilidade.

Neste contexto, a presente proposta teve o intuito de desenvolver um produto cerâmico de fácil moldabilidade, com boas propriedades físicas e mecânicas, em especial com tempos de reação (pega) elevados. Tais condições são necessárias para se levar a corpos com bom desenvolvimento microestrutural, que é função das características do óxido de magnésio e conseqüentemente da formação das fases. A otimização da composição e a

principalmente a diminuição da temperatura de calcinação do MgO, etapa onerosa no processamento destes cimentos, foi o foco principal deste trabalho uma vez que até o momento não havia sido abordada pela literatura.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cerâmicas de Fosfatos Quimicamente Ligadas (“Chemically Bonded Phosphate Ceramics” – CBPCs) : Desenvolvimento e Aplicações

A sinterização até hoje constitui um importante campo de pesquisa na área de materiais cerâmicos. Por ser um processo com largo consumo de energia, possui elevado custo quando implementada em larga escala. Uma alternativa ao processo de sinterização dos materiais cerâmicos é o uso da ligação química (“chemical bonding”). O cimento Portland é um bom exemplo de material baseado nesta alternativa. Formados a partir de reações químicas, este material adquire resistência mecânica à temperatura ambiente e possui baixo custo, podendo ser empregado em aplicações com largo consumo de material.

Há, contudo um “gap” entre as propriedades alcançadas para este cimento e as apresentadas pelas cerâmicas sinterizadas. Embora mais caras se comparadas ao cimento Portland, as cerâmicas possuem propriedades mecânicas superiores e são muito mais estáveis em atmosferas ácidas ou a elevadas temperaturas. Vale, contudo destacar que as aplicações tecnológicas atuais não estão sendo inteiramente satisfeitas por ambas classes de materiais, havendo a necessidade de outras com propriedades intermediárias a estas. As cerâmicas de fosfatos quimicamente ligadas (CBPCs) vieram para preencher tal lacuna [1].

As CBPCs são formadas a partir de reações entre um fosfato ácido (tais como o de potássio, amônio ou alumínio) e um óxido metálico (magnésio, cálcio e zinco, por exemplo). Destas reações, há a formação de ligações fosfóricas conhecidas desde a primeira metade do século passado com o advento dos cimentos dentários (a base de fosfatos de zinco). O desenvolvimento das CBPCs se iniciou mesmo a partir dos estudos de Kingery [2] há pouco mais de cinquenta anos, que reagiu vários óxidos inorgânicos com uma solução de ácido fosfórico. Este autor concluiu que cátions anfóteros ou levemente básicos, de pequeno raio iônico, são os

melhores candidatos para a formação de cerâmicas quimicamente ligadas. Para ele, a ligação química de natureza fosfórica ou força ligante, possuía caráter essencialmente inorgânico e poderia ser conseguida através de três mecanismos: reação química de um material silicoso com o ácido fosfórico; reação química de um óxido metálico com o ácido fosfórico e adição direta (“in situ”) ou formação de fosfatos ácidos. A indústria de refratários se apossou destes conhecimentos para o desenvolvimento de refratários quimicamente ligados, seja a temperatura ambiente ou termicamente induzidos a baixas temperaturas [3].

Trinta anos depois, Sugama & Kukacka [4] desenvolveram os cimentos de fosfato de magnésio e amônia e os de aluminato de cálcio [5], ambos para reparos rápidos de estruturas danificadas. Mais recentemente, o “Argonne National Laboratory” – USA desenvolveu os cimentos de fosfato de magnésio e potássio, empregados no tratamento de resíduos sólidos perigosos.

Outras aplicações vem sendo apontadas hoje para as CBPCs, graças ao maior entendimento dos mecanismos que regem a formação destas cerâmicas. Tudo isto tem servido de base para a síntese de outros materiais que antes não preenchiam o critério adotado por Kingery [1] para a formação de ligação fosfórica. Como exemplo, tem-se a formação de hidroxiapatita, a partir da reação entre o tetracálcio fosfato e o dicálcio fosfato.

Outros exemplos são as composições de cimentos com elevada resistência química, para poços de petróleo, para painéis e placas isolantes a prova de fogo, entre outros [2,6].

## **2.2 CBPCs: Química para a Formação de Cerâmicas**

Como já mencionado, as CBPCs podem ser formadas a partir da dissolução de óxidos metálicos (matéria prima básica) em uma solução ácida a base de fosfatos. Exemplos de fosfatos usualmente empregados são: o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [1], o  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [4], o  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  [5], o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [7] e o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [8].

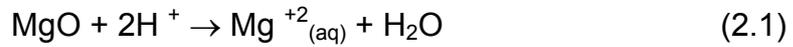
Os cimentos de fosfato de magnésio e amônio são então formados a partir da reação química entre uma solução aquosa de fosfatos de amônio e o óxido magnésio (MgO), e quando necessário, na presença de outros agregados para enchimento ou reforço (ex: fibras, resíduos e areia) [9]. O MgO ao ser dissolvido na solução ácida sofre inúmeras transformações, sendo que ainda hoje há controvérsias de como se dão as reações de pega e formação das fases hidratadas nestes cimentos.

Péra e Soundée [10] sugerem que tão logo a água é adicionada à mistura sólida de fosfato de amônio e MgO, ocorre a solubilização da fonte de fosfatos até um ponto de máxima saturação onde concomitantemente se inicia a molhabilidade do MgO pelas moléculas de água. Durante este período, ocorre uma mudança brusca no pH da solução, com a posterior dissociação do MgO por reações ácido-base. A cristalização das fases hidratadas se inicia quando os íons  $Mg^{+2}$  dissociados em solução são complexados na forma de íons  $Mg(H_2O)_6^{+2}$ , que substituem as moléculas de  $H_2O$  adsorvidas na superfície do óxido básico (MgO). Ao contrário das moléculas de água que são aos poucos substituídas, os complexos do tipo  $Mg(H_2O)_6^{+2}$  continuam adsorvidos à superfície do MgO, cobrindo-a progressivamente. A formação das fases hidratadas ocorrerá quando da complexação entre os íons  $PO_4^{-3}$  e  $NH_4^{+}$  em solução e os íons  $Mg(H_2O)_6^{+2}$  adsorvidos ao MgO.

Por outro lado Wagh & Jeong [6] sugerem um mecanismo um pouco diferente. Para esses pesquisadores, a cinética dessas transformações é similar às ocorridas no processo sol-gel, empregado na obtenção de cerâmicas avançadas. A diferença é que nos cimentos de fosfato de magnésio as reações ácido-base ocorrem à temperatura ambiente ou a baixas temperaturas. Já no processo sol-gel propriamente dito, a fase sol necessita ser antes sinterizada para a formação de fases estáveis. Assim, as reações nos cimentos de fosfato de magnésio seguem as seguintes etapas:

a) Dissolução e hidratação dos óxidos na solução ácida: Na presença de água, o componente ácido é o primeiro a se solubilizar, liberando íons fosfato e  $H^+$  para a solução, cuja concentração depende do pH da solução. Em seguida, o

óxido metálico (MgO) misturado à solução ácida começa a se dissolver, neutralizando o pH e liberando cátions  $Mg^{+2}$ , como mostra a reação 2.1:



À medida que o pH aumenta, outras dissoluções ocorrem, produzindo íons do tipo  $MOH^{2-x}_{(aq)}$ . Exemplos destes íons são o  $Mg(OH)^+_{(aq)}$ ,  $Mg(OH)_2^+_{(aq)}$ . Para a reação 2.1, a constante K de dissociação é definida como:

$$K = \frac{[Mg^{+2}_{(aq)}]}{[MgO][H^+]^2} \quad (2.2)$$

Esta constante K é a medida da quantidade de dissolução do MgO, onde para a formação de cerâmicas, esta dissolução deve ocorrer de forma lenta e gradativa. É esta constante que determina se um óxido particular (neste caso o MgO) irá satisfazer tal condição, a fim de se formar uma CBPC a uma dada faixa de pH. Quanto à solubilidade, sabe-se que óxidos metálicos monovalentes, com exceção do  $Ag_2O$  e  $Cu_2O$  são solúveis em água; óxidos divalentes são parcialmente solúveis e óxidos trivalentes ainda menos solúveis, com poucas exceções como os óxidos de ítrio e bismuto. Óxidos de ainda maior valência são insolúveis. Desta forma, óxidos monovalentes dissolvem-se rapidamente na solução ácida formando precipitados. Óxidos divalentes, ao serem parcialmente solúveis, são os mais adequados para a formação de cerâmicas bem cristalizadas (MgO, por exemplo). Óxidos com valência III e IV não se dissolvem suficientemente, sendo assim difíceis de formarem cerâmicas. Destas observações, constata-se que para a formação de sólidos monolíticos de alta resistência mecânica, a solubilidade do componente básico deve ser baixa para não formar precipitados e ao mesmo tempo alta para reagir suficientemente.

A constante K também está relacionada com a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) através da relação 2.3:

$$K = \exp [\beta(-\Delta G)] \quad (2.3)$$

onde  $\beta = 1/(K_b.T)$ ,  $K_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema.

Vale destacar que esta constante  $K$  é usualmente expressa pela constante  $pK_{sp}$ , dada pela equação 2.4:

$$pK_{sp} = - \log K = - \beta \Delta G / 2,301 \quad (2.4)$$

Pourbaix [11], a partir de estudos eletroquímicos, forneceu a relação entre a concentração de cátions  $M^{+2n}_{(aq)}$  (ex:  $Mg^{+2}$ ) em função do pH da solução, como pode ser visto pela equação 2.5:

$$\text{Log } M^{+2n}_{(aq)} = pK_{sp} - 2n(\text{pH}) \quad (2.5)$$

onde  $2n$  é a valência do óxido metálico.

Com base na relação 2.5, pode ser obtido um gráfico como o da Figura 2.1 que mostra os valores de  $pK_{sp}$  para diferentes óxidos. Algumas conclusões podem ser extraídas da relação 2.5: para  $pK_{sp} - 2n(\text{pH}) > 0$ , a concentração de  $M^{+2n}_{(aq)}$  será bastante elevada, com rápida dissolução do óxido básico. Por outro lado, para uma dissolução controlada, condição necessária para a formação de cerâmicas,  $2n(\text{pH})$  deve ser  $\geq pK_{sp}$ . Desta forma, o pH mínimo para a formação de uma cerâmica ( $\text{pH}_{\min}$ ) é dado pela equação 2.6.

$$\text{pH}_{\min} = \frac{pK_{sp}}{2n} \quad (2.6)$$

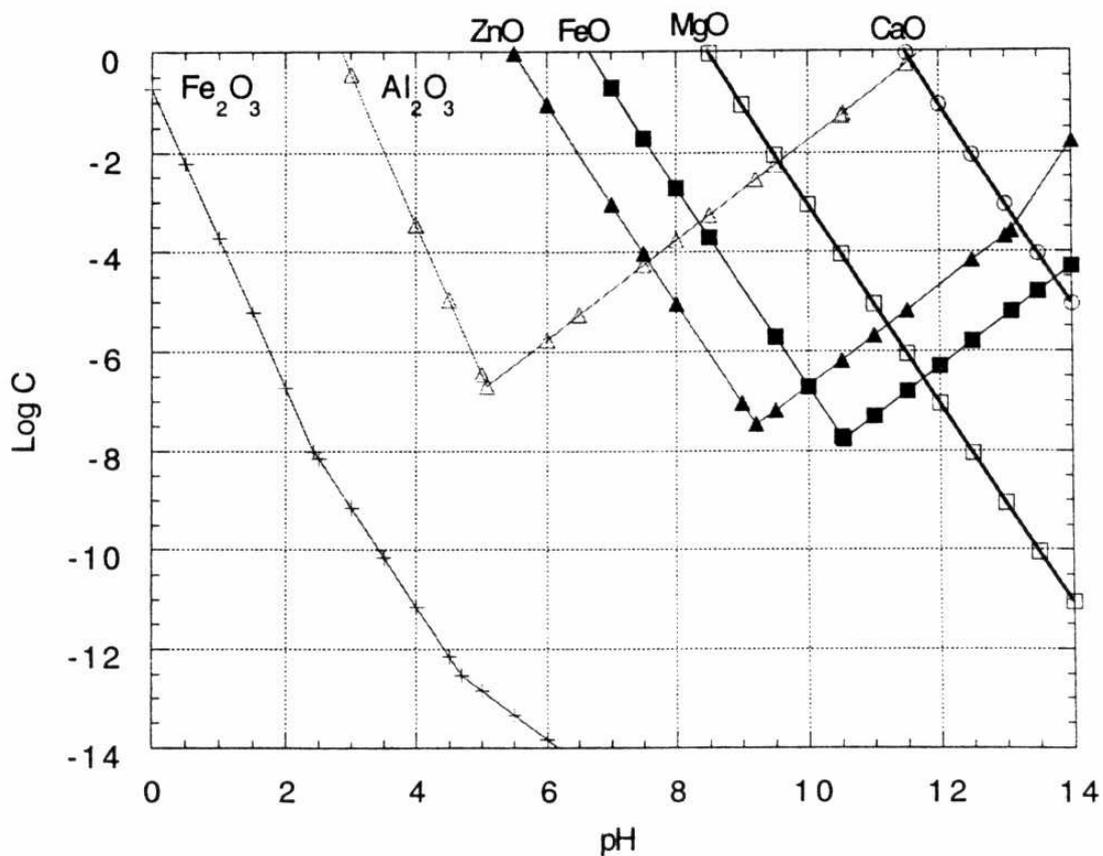


Figura 2.1 Solubilidade de óxidos divalentes e trivalentes em função do pH [6].

A Tabela 2.1 mostra os valores de  $\text{pH}_{\text{min}}$  para os óxidos metálicos da Figura 2.1.

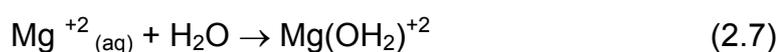
Tabela 2.1 Valores de  $\text{pK}_{\text{sp}}$  e  $\text{pH}_{\text{min}}$  para alguns óxidos metálicos [6].

Óxido	$\text{pH}_{\text{min}}$
CaO	11,46
MgO	8,48
FeO	6,64
ZnO	5,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 0,24

Desta forma, o CaO por possuir  $\text{pH}_{\text{min}}$  bastante distante da região ácida não é capaz de formar cerâmicas por reação ácido-base. É por essa razão que na obtenção de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) por reações ácido-base, isso só é possível com a presença de fosfatos levemente solúveis em água ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  e o  $\text{CaHPO}_4$ , por exemplo) e nunca com o CaO como fonte de íons cálcio. Óxidos trivalentes e tetravalentes, como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  satisfazem a condição de que  $2n(\text{pH})$  deve ser maior ou igual a  $\text{pK}_{\text{sp}}$  em pHs ácidos, contudo a solubilidade destes óxidos é bastante baixa, não formando assim cerâmicas a temperatura ambiente. No caso específico do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a ligação fosfórica só é formada se termicamente induzida, a temperaturas a partir de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por outro lado, a condição de formação de cerâmicas é quase satisfeita para o MgO, uma vez que o seu  $\text{pH}_{\text{min}}$  se encontra um pouco acima da região ácida. Nestas condições, haverá a dissolução espontânea deste óxido numa solução de fosfatos. Contudo, o MgO é uma fase com características especiais, uma vez que sua solubilidade pode ser diminuída mediante a sua calcinação [2,6]. É por isso que este óxido pode levar a formação de cerâmicas, como as de fosfato de magnésio.

Nos cimentos de fosfato de magnésio, os cátions ( $\text{Mg}^{+2}$ ) então liberados reagem com as moléculas de água, formando aquosols, como mostra a equação 2.7.



Para a formação de uma cerâmica uniforme, é necessário que estes “aquosols” estejam bem distribuídos em solução. A agitação freqüente da pasta do cimento antes das reações de pega do material ajuda na dispersão destes “aquosols” [6].

#### b) Formação, saturação e cristalização do gel e sua condensação em CBPCs:

Os “aquosols” reagem com os ânions de fosfato presentes em solução, formando assim sais de hidrofosfato, enquanto que o prótons e o oxigênio

reagem entre si formando moléculas de água. Os hidrofosfatos formam então uma rede de moléculas na solução aquosa levando à formação de um gel. À medida que a reação continua, a concentração deste gel aumenta, onde por fim o mesmo acaba por cristalizar ao redor das partículas remanescentes de MgO que não se solubilizaram [6]. Formam-se assim as fases hidratadas nos cimentos fosfato de magnésio.

A fase ligante predominantemente, quando da adição de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e/ou  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  é a struvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Outras fases, tais como a dittmarita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e a schertelita [ $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] por vezes estão presentes nesse sistema, porém em pequenas concentrações [9,12]. A struvita é uma fase termicamente estável, em ar, até a temperatura de 55 °C, onde a partir desta temperatura se decompõe tanto pela perda de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  quanto pela de  $\text{NH}_3$  de sua estrutura, formando assim um composto amorfo que quimicamente corresponde ao  $\text{MgHPO}_4$ . Este composto quando em presença de água, à temperatura ambiente, pode sofrer rehidratação, formando novamente a fase de origem (struvita), como também outras fases amorfas e/ou cristalinas. O tipo de fase a ser formada após a rehidratação dependerá principalmente da quantidade de amônia deixada em sua estrutura, onde a recristalização em struvita se dará somente com a disponibilidade de moléculas de  $\text{NH}_3$  no composto. Excessos de água previnem a perda de moléculas de  $\text{NH}_3$ , motivo pelo qual a struvita é mais estável na água que no ar [13].

A microestrutura final dos cimentos de fosfato de magnésio e amônia é formada principalmente por cristais de struvita ao redor dos grãos remanescentes de magnésio, desenvolvendo assim uma rede interconectada cimentante que se adere tanto a estes grãos, quanto aos demais constituintes (materiais inertes) presentes na matriz do cimento [10].

Vale mais uma vez ressaltar que é o processo de dissolução que determinará se serão criadas condições ou não para a formação de uma cerâmica bem cristalizada. A dissolução deverá ser suficientemente rápida para a formação de um gel no estado saturado, mas suficientemente lenta para permitir a cristalização deste gel. Nos demais casos, não serão formadas

cerâmicas, seja pela formação de precipitados (dissolução muito rápida) ou pela baixíssima dissolução do óxido empregado (ex:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [6].

### **2.3 Cimentos de fosfato de magnésio e amônia: Propriedades**

Para a obtenção de cimentos de fosfato de magnésio e amônia com propriedades desejáveis, faz-se necessário o controle da sua taxa de evolução de calor durante as suas reações de pega. Se esta taxa for suficientemente alta, pode haver a liberação de grandes quantidades de amônia, além da interrupção do gel formado, interferindo assim nos processos de cristalização e formação das fases hidratadas nestes cimentos [6].

Uma das formas de se controlar o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento é a partir da calcinação do MgO. Pós de MgO com pequeno tamanho de partícula, obtidos por precipitação, constituem-se pós muito reativos, com alta taxa de solubilização. O emprego destes pós sem uma anterior etapa de calcinação ocasiona dificuldades durante o processamento do cimento, uma vez que as reações exotérmicas ocorrem violentamente, levando a peças com baixo acabamento superficial, alta porosidade e baixa resistência mecânica. A solução deste problema requer o uso pós de MgO com maior tamanho médio de partículas. O aumento no diâmetro médio das partículas é conseguido pela calcinação [6, 10, 14], que leva a formação de fases cerâmicas nestes cimentos ao invés de precipitados.

Pós ultrafinos, devido ao seu pequeno tamanho de partículas, possuem características físicas e químicas que possibilitam a sua calcinação à temperaturas mais baixas e em curtos período de tempo [15]. Isso possibilita a diminuição dos custos de processamento dos cimentos, pois tal etapa é onerosa [16]. Por outro lado, estes pós tendem a formarem aglomerados, devido à alta energia superficial que possuem, dificultando o processo de calcinação. A distribuição dos tamanhos das partículas primárias é outra variável importante. Uma distribuição estreita gera uma maior homogeneidade de tamanho de partículas e dificulta durante a calcinação o crescimento

exagerado de algumas partículas às custas de outras de menor tamanho [15,17].

As formas esféricas são as ideais para as partículas primárias que constituem o pó cerâmico, uma vez que é a geometria de menor área superficial. Entretanto, como em termos práticos não é possível a obtenção de partículas completamente esféricas, é desejável que um pó cerâmico possua partículas com as formas mais regulares possíveis, sem orientação preferencial. Isso porque tais partículas possuem um maior número de pontos de contato entre si, resultando em um menor volume de poros que favorece assim a etapa de calcinação [15].

Além disso, especial cuidado deve ser tomado ao se empregar pós que possuam impurezas indesejáveis. É, sobretudo desaconselhado o uso de pós de MgO com concentrações de CaO maiores que 5% em peso [16]. Isso porque aumentam em demasia a taxa de evolução de calor do cimento durante as suas reações de pega.

Uma outra forma de controle microestrutural dos cimentos de fosfato de magnésio é a partir da adição de retardantes. Sua adição se faz necessária com o intuito de se aumentar o tempo de mistura e homogeneização, condições para a formação microestrutural adequada do cimento. A ação dos retardantes varia em função do tipo e da concentração empregada [2, 6, 18]. Adições crescentes de ácido bórico ou borax levam a aumentos cumulativos no tempo de pega, contudo a efetividade do tripolifosfato de sódio como retardante é limitada devido a sua menor solubilidade na solução de fosfatos. O tripolifosfato de sódio leva ainda a fases cristalinas de pequeno tamanho, ao passo que o ácido bórico e o bórax formam estruturas mais bem cristalizadas e com maior tamanho de cristais [18].

Sarkar [13] que estudou a cinética de retardo das reações de pega entre o MgO e o fosfato de amônio na presença de ácido bórico, relatou que este retardante ajuda na formação de um “coating” polimérico na superfície dos grão de MgO, motivo pelo qual sua dissolução é dificultada e o tempo de pega dos cimentos aumentado. Wagh & Jeong [6] conduziram estudos de difração de raios X e análise térmica diferencial em cimentos formados a partir da reação

do MgO e do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, identificando este “coating” como sendo à base de lunebergita, (Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O. Esta fase seria formada a partir da seguinte reação:



A identificação desta fase revelou o conceito geral da cinética de retardo das reações de pega dos cimentos de fosfato de magnésio: quando o ácido bórico é adicionado à solução de fosfatos, a lunebergita é formada sobre os grãos de MgO, cobrindo-os progressivamente e prevenindo a dissolução destes grãos. À medida que o pH aumenta, este “coating” aos poucos se dissolve e expõe novamente as partículas de MgO à solução ácida, aumentando assim o tempo de pega dos cimentos.

Para Yang & Wu [21], a ação do retardante está diretamente relacionada a quantidade de MgO e não a concentração de fosfatos, motivo pelo qual tal relação (MgO/retardante) é considerada a responsável pelo controle do tempo de pega nestes cimentos. Desta forma, para uma mesma concentração de ácido bórico, seu efeito será muito menor em amostras de cimento com MgO de maior área superficial.

Outras variáveis que influenciam nas propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio são a relação molar entre os componentes ácidos (fosfatos) e os básicos (MgO) na composição do cimento [7,19-21], a temperatura de “setting” [20,21], o volume de água adicionado durante sua preparação [12,21], tão como o tipo e a concentração dos materiais inertes utilizados [19, 20-23].

Para Morelli & Sant’Anna [19], as quantidades de reagentes principais tem uma grande influência nas fases cristalinas que serão formadas após a reação e, estas fases estão diretamente relacionadas com a resistência mecânica a compressão do cimento. A quantidade de reagentes principais também influencia as características físicas do material, como a porosidade e a densidade aparente. Sugama & Kukacha [7] estudaram o efeito da relação em peso entre o MgO e um polifosfato de amônio (de 60/40 a 20/80 % em peso)

sobre a resistência mecânica de cimentos de fosfato de magnésio. Observaram que quanto maior é a quantidade de MgO, maior é a resistência mecânica a compressão. O mesmo comportamento fora observado por Yang & Wu [21] e por Morelli & Sant'Anna [19]. Para esses autores as partículas de MgO que não se solubilizaram desempenham importante papel de “esqueleto” na estrutura do cimento, motivo pelo qual as composições com maior concentração de MgO apresentam maior resistência mecânica. Yang & Wu [21] ressaltaram ainda que a resistência mecânica dos grãos remanescentes de MgO é muito maior que a das fases hidratadas formadas, embora afirmassem que a concentração das fases hidratadas deva ser elevada o suficiente para ligar os grãos de MgO entre si.

Quanto à temperatura de “setting”, quanto menor a temperatura da solução de água + fosfatos, maior o tempo de pega dos cimentos de fosfato de magnésio. Tal comportamento está associado à diminuição da dissolução dos grãos de MgO. Isso explica o porquê deste material ser adequado para reparos de estruturas a baixas temperaturas [19,21].

Com relação ao volume de água adicionado à mistura, quanto maior a relação entre a quantidade de água e a massa do cimento, maior o volume de poros e menor a resistência à compressão do material [12, 21]. Abdelrazig et al [12] observaram ainda mudanças na geometria dos cristais de struvita com o aumento da quantidade de água, da forma de agulhas para a forma de placas tabulares. Sabe-se que sob o ponto de vista de propriedades mecânicas, a cristalização na forma de agulhas é a mais adequada.

Com relação aos materiais inertes empregados, Morelli & Sant'Anna [19] observaram que adições de uma carga a base de argilominerais, até limites da ordem de 50% em peso da massa total seca, não modificaram significativamente a resistência mecânica do material moldado. O mesmo ocorreu nos estudos de Yang & Wu [21], com a vantagem de que estas cargas (podendo ser até mesmo resíduos inorgânicos) diminuem os custos e aumentam a trabalhabilidade do cimento. Wagh et al. [23] detectou ainda um aumento significativo na resistência mecânica dos cimentos de fosfato de magnésio com a adição de cinza volante, até teores de 60% da massa do

cimento. Vale destacar que tal quantidade é muito maior que a usualmente empregada no cimento Portland, que estaria relacionado à formação de ligações amorfas de silício-fosfatos nestes cimentos. Abdelrazig et al [12] relataram ainda que a adição de areia aos cimentos de fosfato de magnésio aumentou a quantidade de água disponível para seus processos de cura. Isso porque a adsorção de água sobre os grãos de areia é muito menor que sobre as partículas de MgO. Isto representa uma vantagem, pois possibilita o decréscimo na quantidade de água empregada para a fabricação destes cimentos [21].

No que tange principalmente as propriedades mecânicas, Péra e colaboradores [22] demonstraram que a resistência mecânica desenvolvida neste cimento com 3 horas de envelhecimento é comparável a de um cimento Portland envelhecido após 28 dias. Além disso, observaram não haver qualquer decréscimo nesta propriedade quando os corpos de prova são submetidos a ciclos alternados de imersão em água e secagem a 50 °C por um período de tempo de 28 dias. O mesmo não acontece para o cimento Portland ensaiado nas mesmas condições.

Hall et al [18] produziram argamassas a base de cimentos de fosfato de magnésio com resistência mecânica a compressão de 60MPa com 7 dias de cura, a uma densidade aparente de 2,10 g/cm<sup>3</sup>. Por outro lado, Yang & Wu [21] relataram que cimentos com resistências a compressão de 83 MPa com 7 dias de cura foram obtidos sem a adição de fibras ou qualquer outro agregado de reforço à matriz do cimento. Sabe-se que resistências mecânicas a compressão maiores que 60 MPa podem ser encontradas em concretos de alto desempenho, contudo são materiais relativamente pesados, com densidades usualmente maiores que 2,4 g/cm<sup>3</sup>, processados sob condições especiais de cura e compactação [24].

Desta forma, o baixo peso e a alta resistência mecânica fazem deste cimento, na presença de outros agregados para enchimento ou reforço, um material em potencial para paredes isolantes ou divisórias à prova de fogo [25].

Embora estes cimentos possuam em geral propriedades superiores aos do cimento Portland, entre as quais pode-se também destacar uma maior

dureza e uma maior impermeabilidade á água para uma menor densidade, eles não podem ser considerados seu substituto. Principalmente devido ao seu maior custo, o que vem limitando durante anos sua utilização para pequenos nichos de mercado (reparo rápido de estruturas danificadas e tratamento de resíduos, por exemplo) [2].

#### **2.4- Calcinação e Aditivção dos Pós de MgO**

Já foi mencionado a necessidade de se calcinar os pós de MgO a fim de diminuir a sua dissolução. A distribuição de tamanhos de partículas, o estado de aglomeração, a cristalinidade e a área superficial específica destes pós afetam os seus mecanismos de calcinação.

Os pós de MgO utilizados na fabricação de cimentos de fosfato de magnésio podem ser obtidos de diferente formas, entre elas: por decomposição térmica da magnesita ( $MgCO_3$ ) ou pela calcinação do  $Mg(OH)_2$ , obtido da precipitação da água do mar, de soluções de sais de magnésio ou da dolomita ( $MgCO_3.CaCO_3$ ).

O MgO obtido por precipitação em geral apresenta menor tamanho médio de partículas e maior área superficial que o MgO da decomposição da magnesita [26,27]. Para os cimentos de fosfato de magnésio desejam-se sempre pós com baixa dissolução, com elevados tamanhos de partículas e baixas áreas superficiais específicas. Os pós provenientes da decomposição da magnesita seriam então preferíveis, pois levariam a óxidos com maiores tamanhos de partículas e menores áreas superficiais após a calcinação. Contudo nem sempre isso ocorre, pois são pós de menor força motriz para a redução da área superficial. A vantagem reside no seu menor custo se comparado ao dos pós precipitados.

Na calcinação do MgO precipitado com alta pureza química, predominam processos mais lentos de difusão em estado sólido, devido às características refratárias desta fase [15,27]. O que diferencia o processo de calcinação do de sinterização em estado sólido é o grau de empacotamento

inicial destas partículas. Na sinterização, a etapa anterior de conformação dos pós (compactação) aproxima as partículas uma das outras. Isso aumenta os pontos de contato entre elas, diminuem o volume e o tamanho dos poros presentes, e desta forma promovem a densificação do corpo a temperaturas mais baixas [17].

Na calcinação, as partículas do pó não estão compactadas e portando se encontram levemente em contato. Criam-se assim condições ao aparecimento de processos não encontrados durante as etapas de sinterização propriamente dita. Ou seja, um dado pó quando submetido a altas temperaturas, possui um excesso de energia livre associado à sua área de superfície. Quanto menos compactado e menor o tamanho das partículas deste pó, maior é o excesso desta energia. É por meio de mecanismos termodinamicamente favoráveis que se consegue a redução desta energia e de sua área superficial [17]. Numa primeira etapa, à medida que se aumenta a temperatura, há a formação dos primeiros contatos entre as partículas do MgO. Estes contatos possuem diferentes graus de orientação e desta forma diferentes energias superficiais. Há, portanto um gradiente que para ser minimizado leva ao rearranjo (rotação) e posterior empacotamento de partículas [17].

Dependendo da temperatura de calcinação há a seguir uma segunda etapa, que constitui também a primeira etapa do processo de sinterização. A força motriz desta etapa são os gradientes de pressão de capilaridade devido às diferenças entre as superfícies de curvatura onde as partículas se tocam (curvatura negativa) e as outras partes das partículas (curvatura positiva). Tais gradientes induzem um transporte de massa (difusão) para as regiões de curvatura negativa, que dependendo do tipo de difusão, podem ou não ocasionar a densificação do pó (diminuição da porosidade e da área superficial dos aglomerados). Os mecanismos que causam densificação envolvem o transporte de material através do retículo ( $D_L$ ) ou do contorno de grão ( $D_B$ ), sendo este último a fonte de material. Durante a densificação, os centros de curvatura das partículas se aproximam uns com relação aos outros, e a este processo estão associados os fenômenos de retração do aglomerado e

formação de agregados duros. Por outro lado, este transporte de massa pode também ocorrer pela superfície ( $D_S$ ), pelo retículo ( $D_L$ ) ou por evaporação condensação ( $D_G$ ), tendo como fonte de material as superfícies das partículas. Apesar destas três rotas não promoverem a diminuição da porosidade nos aglomerados, reduzem a área superficial específica das partículas do pó [14,15,17]. Vale destacar que na calcinação do MgO para a utilização em cimentos de fosfato de magnésio, não só além os processos de densificação dos aglomerados são importantes, mas também estes outros processos na medida em que diminui a sua rugosidade e assim a área superficial específica deste óxido [14].

Termodinamicamente, os fenômenos de transporte para a região do pescoço cessam quando:

$$-\frac{dA_S}{dA_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma_S} \quad (2.9)$$

onde  $dA_S$ ,  $dA_B$ ,  $\gamma_S$  e  $\gamma_B$  são respectivamente as variações e as energias associadas à área de superfície e de contorno de grão das partículas [17]. Em outras palavras, este mecanismo finalizará quando o ângulo de contato entre a superfície das partículas ( $\psi$ ) for igual ao ângulo diedral de equilíbrio ( $\psi_e$ ), que se relaciona com os valores das energias  $\gamma_S$  e  $\gamma_B$  acima mencionados. Ou seja, assume-se que no início dos processos de calcinação, o ângulo de contato é zero, e a medida que a densificação prossegue, o mesmo aumenta até se atingir o valor de equilíbrio dado pelo ângulo diedral (Equação 2.10).

$$\frac{\gamma_B}{\gamma_S} = 2 \cos \frac{\psi_e}{2} \quad (2.10)$$

Os poros presentes nos aglomerados, e que são eliminados durante o processo de calcinação e crescimento do pescoço nada mais são que poliedros irregulares definidos e circundados por uma rede de partículas, onde cada

poliedro contém um poro. Define-se como número de coordenação ( $N$ ) o número de partículas que circundam um poro.

Como primeiramente observado por Coble [28] e posteriormente desenvolvido por Kingery & François [29], dado um ângulo diedral de equilíbrio ( $\psi_e$ ), a curvatura de um poro dependerá do número de partículas que o circunda ( $N$ ). Ou seja, se  $N$  for menor que um valor crítico ( $N_c$ ), sua curvatura será côncava e haverá condições para que haja durante a calcinação transportes de massa para o interior do poro, fechando-o. Por outro lado se  $N$  for maior que  $N_c$ , a curvatura do poro será convexa, e ocorrerá durante a calcinação um transporte de massa para seu exterior, fazendo-se com que este cresça. Contudo a partir da análise de energia mais rigorosa e recente, Lange & Kellet [30] afirmaram que quando o número de coordenação ( $N$ ) de um poro é maior que seu valor crítico ( $N_c$ ), este não mais crescerá e sim retrairá até um tamanho de equilíbrio, ficando estável (Figura 2.2).

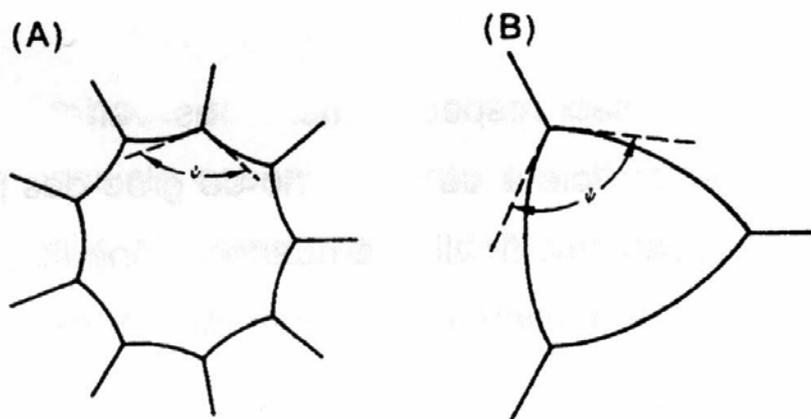


Figura 2.2 Superfície de curvatura de dois poros de aproximadamente mesmo volume e ângulo diedral, porém com diferentes números de coordenação ( $N$ ): (A) possui maior  $N$  que (B) [30].

Desta forma, todos os poros dentro de um aglomerado irão retrair durante a calcinação, contudo somente alguns desaparecerão. Além disso, a

condição que define a estabilidade do poro dependerá de seu valor crítico de coordenação ( $N_c$ ) e será determinado em função do ângulo diedral de equilíbrio. Quanto maior o valor de  $\psi_e$ , maior será  $N_c$ , e portanto maiores ângulos são preferíveis sob o ponto de vista de calcinação na ausência de líquido (estado sólido), uma vez que maior é a propensão a eliminação de poros no aglomerado [17,30].

Por outro lado, quando os mecanismos de transporte de massa para a região do pescoço cessam e a equação 2.10 é satisfeita, nos pós calcinados haverá poros residuais coordenados por grãos adjacentes com diferentes raios de curvatura.

Se a calcinação ocorrer ainda a temperaturas mais elevadas, haverá a formação de agregados duros, podendo apresentar partículas com elevados tamanhos que sofreram intensos mecanismos de coarsening. Tais mecanismos de transporte de massa são uma consequência tanto destes gradientes de curvatura quanto da presença de poros de alto número de coordenação dentro destes agregados. Assim as partículas maiores passam a crescer às custas das menores [28].

A Figura 2.3(A) ilustra bem este processo e mostra três partículas esféricas que compõem um dado corpo no início da calcinação. À medida que a calcinação prossegue, estas partículas retraem e assumem uma configuração de equilíbrio definido pelo ângulo diedral ( $\psi_e$ ) (Figura 2.3(B)), dado pela equação 2.10. Ao se iniciar os mecanismos de crescimento de grão, a partícula menor torna-se ainda menor e as partículas vizinhas tornam-se maiores, sendo que o ângulo  $\psi_e$  mantém-se constante. A um dado momento, quando as partículas vizinhas se tocam, como ilustrado na Figura 2.3(C), o ângulo formado entre a superfície das partículas e o seu contorno é menor do que  $\psi_e$ . Uma vez que  $\psi < \psi_e$ , têm-se condições para que o transporte de massa para a região de contato (“sentirem”) seja reiniciado, até que se atinja uma nova configuração metaestável de equilíbrio, como mostra a Figura 2.3 (D) [17].

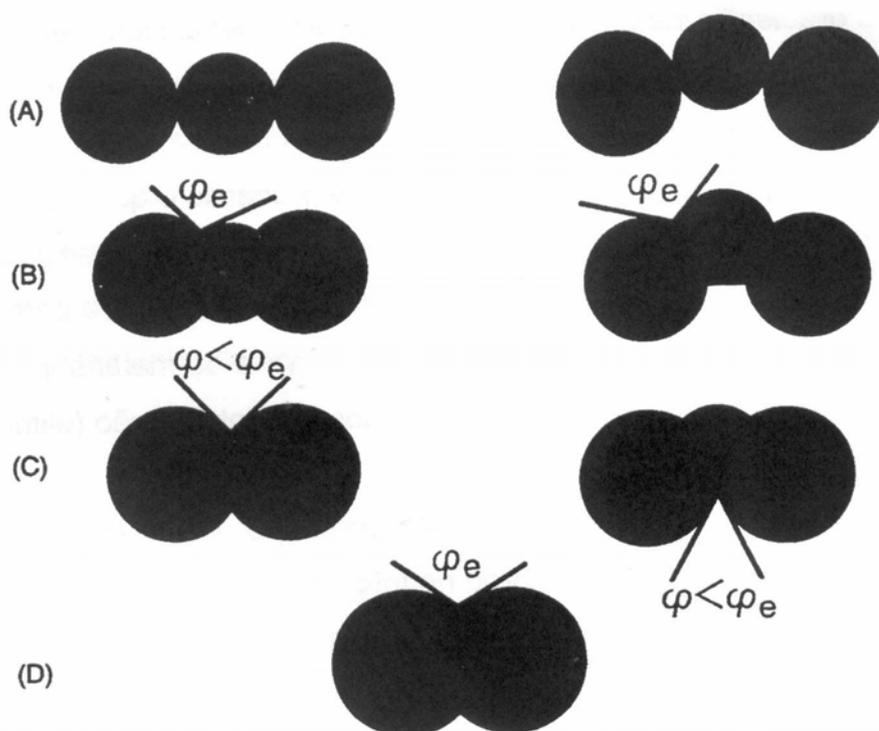


Figura 2.3 Configuração que ilustra o processo de “sintering” e “coarsening” de um aglomerado durante a calcinação [17].

Os mecanismos de “coarsening”, embora indesejáveis para muitas cerâmicas sinterizadas, torna-se vantajoso para pós de MgO calcinados para cimentos de fosfato de magnésio. Isso porque é um processo efetivo para a diminuição da área superficial específica destes pós.

Os estágios finais de sinterização em estado sólido raramente são alcançados durante a calcinação, devido ao baixo empacotamento inicial das partículas do pó.

Vale destacar que algumas impurezas são benéficas sob o ponto de vista da calcinação, uma vez que levam à formação de fases líquidas de baixo ponto de fusão. Tais líquidos otimizariam o processo de calcinação do MgO por dois mecanismos: o primeiro por rearranjo e empacotamento de partículas e o segundo por processos de solução-precipitação.

Zawrah [27] e Itatani et al. [31] relataram que a densidade relativa e a resistência à flexão dos compactos sinterizados de MgO aumentaram com a adição de 0,5% em mol de  $P_2O_5$ . Atribuíram este comportamento à presença de líquidos do sistema MgO- $P_2O_5$  localizados nos contornos de grão com alto poder ligante. Em pós de MgO com maiores quantidades de impureza (CaO,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , etc...), a densificação era acelerada e ocorria a menores temperaturas, devido à formação líquidos do sistema  $SiO_2$ -CaO- $Fe_2O_3$ - $P_2O_5$  [27].

Contudo, a simples presença de líquidos não garante o sucesso da calcinação. Três aspectos devem ser considerados: a solubilidade do sólido no líquido, a molhabilidade do líquido no sólido e a difusividade do sólido no líquido. De uma forma geral, deseja-se que o líquido molhe as partículas e tenha uma alta solubilidade para a parte sólida. É nessas condições que as forças de capilaridade do líquido atuarão sobre as partículas sólidas, eliminando parte da porosidade e reduzindo a área interfacial. Uma alta difusão dos sólidos no líquido é desejável, uma vez que resulta numa maior taxa de densificação quando comparado ao processo de eliminação de poros pelo estado sólido [17].

Assim, a calcinação em presença de líquidos segue as seguintes etapas: durante o aquecimento, a diminuição da área superficial das partículas ocorre primeiramente por mecanismos de difusão em estado sólido. Tão logo haja a formação dos primeiros líquidos, as forças de capilaridade sobre a superfície das partículas do pó aproximarão as mesmas. Deste processo, há um aumento no empacotamento das partículas e com isso o líquido presente é liberado para preencher os poros remanescentes dentro e entre os agregados formados. Nesta etapa, de rearranjo e empacotamento de partículas, a eliminação da porosidade ocasionará um aumento na viscosidade do sistema agregado – líquido. Como consequência a taxa de densificação por este processo diminui com o tempo [17].

Dependendo da temperatura de calcinação e do tipo de aditivo empregado, a seguir ocorre uma etapa intermediária da calcinação conhecida como solução-reprecipitação. Ou seja, a medida em que há uma diminuição da

taxa de densificação por rearranjo de partículas, os efeitos de solubilização e difusão e não mais de rearranjo passam a dominar. Neste segundo estágio, a solubilidade das partículas dentro do líquido varia inversamente com o tamanho desta. Assim, quanto maior a partícula, menor sua energia e portanto menor sua solubilidade. Diferenças na solubilidade estabelecem gradientes de concentração dentro do líquido que favorecerão transportes de material entre partículas de menor tamanho para as de maior tamanho por difusão através do líquido. Tal mecanismo leva a um progressivo crescimento das partículas maiores às custas das menores. Os processos de solução-precipitação não somente contribuem para o crescimento das partículas durante a calcinação a altas temperaturas como também promovem densificação dos agregados via rearranjo e acomodação [17].

Vale destacar que todas estas etapas são análogas às ocorridas durante os estágios iniciais de sinterização de compactos via fase líquida. O que diferenciará o processo de calcinação do de sinterização é que durante a calcinação dificilmente ocorrerá os estágios finais da sinterização. Tal fato advém de dois motivos: o primeiro devido à necessidade de uma quantidade elevada de líquido a ser formado em temperaturas intermediárias e o segundo ao baixo empacotamento inicial de partículas de um pó quanto comparado a um compacto.

O processo de calcinação ocorre, sobretudo em fornos intermitentes ou contínuos que utilizam diferentes fontes tradicionais de aquecimento (gás, óleo combustível, por exemplo). Além dessa calcinação tradicional, a calcinação por microondas tem recebido atenção de diversos pesquisadores e do setor industrial por representar uma forma de aquecimento rápida, efetiva e homogênea.

## **2.5 Processamento por Microondas: Interação com os Materiais Cerâmicos**

O final dos século XX foi marcado pela busca de novas alternativas de energia em face da exaustão das reservas de petróleo e gás natural. Ao mesmo tempo, houve um grande aumento no interesse da comunidade científica pela utilização da energia de microondas, para a síntese e o processamento de materiais. Isso ocorreu principalmente após a publicação por Sutton [32] de artigo sobre a aplicação do microondas com tal finalidade. Hoje, o uso da energia de microondas no processamento de materiais cerâmicos (síntese, calcinação e sinterização) ainda se encontra em desenvolvimento, mas apresentando boas perspectivas futuras.

A radiação de microondas, juntamente com a luz visível, o infravermelho, o ultravioleta e as ondas de rádio fazem parte do espectro eletromagnético. Pertencem à porção deste espectro com comprimentos de onda entre 1 mm e 1m (frequências de 300 MHz a 300 GHz). Dentro desta porção existem frequências que são usadas para telefonia celular, radares, televisão e comunicações de satélite. Nos equipamentos usados para aquecimento por microondas, como nos microondas domésticos, o Federal Communication Commission do governo norte-americano reservou as frequências de 0,915 e 2,45 GHz como padrão para este tipo de aplicação [33] .

O aquecimento produzido por microondas é diferente do gerado no processo convencional. No primeiro caso, a energia térmica é gerada e propagada de dentro para fora do material. Ou seja, uma vez gerada a energia microondas, esta penetra no material e interage com suas moléculas ou dipolos, sendo esta a origem da geração de calor. Vale destacar que as propriedades dielétricas determinarão o tipo de interação que as ondas terão com o material. No aquecimento tradicional, o calor é transferido de fora para dentro, a partir de uma fonte externa (elementos de aquecimento, gás, óleos combustíveis), conforme a Figura 2.4.

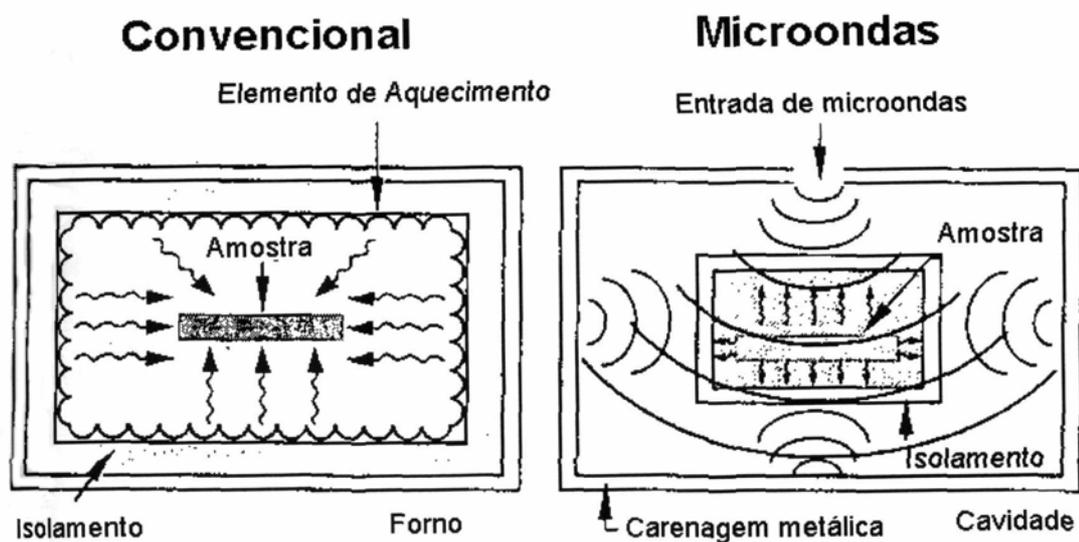


Figura 2.4 Padrões de aquecimento em fornos convencionais e microondas [32].

Os materiais dielétricos quando expostos a campos eletromagnéticos, apresentam uma resposta condutiva/capacitiva cuja intensidade depende da diferença de fase (tempo de relaxação) para responder a alternância do campo elétrico. Existe um número de mecanismos que contribuem para tal atraso de resposta com perda dielétrica e por consequência dissipação de energia internamente a esses materiais quando submetidos a campos eletromagnéticos. São eles: a polarização eletrônica, polarização iônica, polarização (orientação) dipolar e mecanismos de polarização Maxwell-Wagner (polarização interfacial). A Figura 2.5 representa essas polarizações.

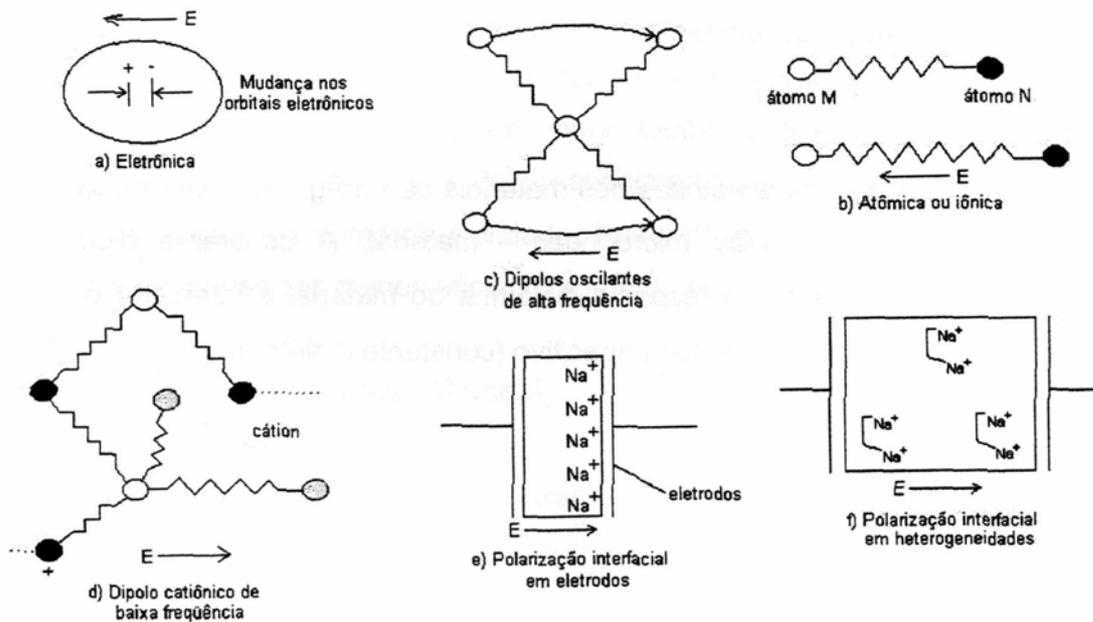


Figura 2.5 Modos de interação das microondas com diversos tipos de materiais [32,34].

Cada um destes mecanismos envolve movimentos em curtas faixas de cargas e contribui para a polarização total do material. A polarização eletrônica é devida à mudança na valência da nuvem eletrônica dos íons do material em relação ao núcleo positivo (distorção dos orbitais de elétrons). Está presente em todo o dielétrico, mas só contribui à parte real da permissividade complexa. Este mecanismo de polarização ocorre, sobretudo em frequências muito elevadas ( $10^{15}$  Hz), na faixa do ultravioleta.

A polarização atômica ou iônica é devido ao deslocamento relativo de íons positivos e negativos dentro do material, que tende a aumentar com a temperatura quando a expansão térmica aumenta a distância entre os íons, e assim debilita a união elástica entre eles. Para muitos sistemas cerâmicos que possuem fases vítreas ou de silicatos, a presença de íons alcalinos e alcalinos terrosos podem favorecer o aumento das perdas na região do microondas, uma vez que estando este íon livremente coordenado em uma cadeia de silicatos, estará livre para se agitar.

A polarização dipolar só acontece em materiais que possuem dipolos, podendo ser permanente ou induzido, decorrentes da aplicação de um campo elétrico. A magnitude do momento de dipolo depende do tamanho e da simetria da molécula. Moléculas que têm um centro de simetria são apolares (momento de dipolo zero) enquanto que moléculas que não apresentam centro de simetria são polares. O momento de dipolo da molécula influencia a constante dielétrica do material. Quanto maior a polarização da molécula, maior será a sua constante dielétrica [35]. Assim as moléculas polares tendem a se alinhar com o campo elétrico de modo similar ao alinhamento de limalhas de ferro no campo magnético. Quando o campo muda de direção, as moléculas tendem a se mover de acordo com a mudança do campo (realinhamento), causando a sua rotação. Contudo, encontram uma “oposição” de vizinhos próximos e é esta oposição ao realinhamento que causa uma perda de energia que é liberada na forma de calor. Com o aumento da temperatura, as forças moleculares tornam-se debilitadas e uma maior polarização ocorre. Entretanto, quando são atingidos maiores aumentos de temperatura, as vibrações térmicas aleatórias tornam-se dominantes e assim reduzem a polarizabilidade do sistema.

O último mecanismo de polarização é a de carga espacial ou Maxwell-Wagner, e ocorre quando um portador de cargas é impedido por uma barreira física, que inibe a migração das cargas. As cargas acumulam-se na barreira produzindo uma polarização localizada do material. Esta barreira física acontece em dielétricos heterogêneos, quando uma fase descontínua tem uma condutividade elétrica mais alta que a matriz circunvizinha. Este mecanismo pode conduzir a absorção em uma larga faixa do espectro eletromagnético, inclusive na região do microondas, embora seja mais significativa em frequências mais baixas.

Desta forma, constata-se que destes mecanismos, a polarização dipolar e a polarização iônica são fontes significativas de perda dielétrica que desencadeiam o aquecimento em materiais cerâmicos, sob o efeito da energia microondas. Segundo Mijovic et al [36], a orientação dipolar é o principal mecanismo para transferência a nível molecular, quando relacionado à

interação com ondas em frequência de microondas acima de 1 GHz. No caso de materiais compósitos, o acúmulo de cargas nas interfaces gera polarização interfacial de Maxwell-Wagner, sendo este um dos principais mecanismos de aquecimento.

Para que a energia microondas seja acoplada ao material, a radiação deve ser capaz de penetrá-lo até uma certa distância e ser consumida em parte ou totalmente pelos mecanismos acima listados. A constante dielétrica  $\epsilon'$  e o fator de perda  $\epsilon''$  exprimem respectivamente as componentes capacitivas e condutivas do dielétrico sob ação do campo elétrico da radiação. Ambas estão relacionadas a constante dielétrica complexa ( $\epsilon^*$ ), que representa a resposta dielétrica do material à interação com a onda, dada pela equação 2.11.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i.\epsilon'' \quad (2.11)$$

Uma maneira comum de expressar essa resposta dielétrica é através da tangente de perda dielétrica:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.12)$$

onde  $\delta$  é chamado de ângulo de perda.

Quanto maior a tangente de perda dielétrica, mais energia é dissipada internamente no material sob a ação do campo eletromagnético alternado da radiação incidente e assim, mais ele se auto-aquece. Assim, dependendo da sua interação com a onda eletromagnética e, por conseguinte do seu valor de  $\tan\delta$ , os materiais podem ser agrupados em três categorias [37]:

a) Transparentes à radiação: apresentam baixa perda dielétrica ( $\tan\delta < 10^{-2}$ ). Como consequência principal, a radiação microondas os atravessa totalmente

sem sofrer atenuação. Exemplos de materiais são o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{MgO}$ , o  $\text{SiO}_2$  e a Mulita, que apresentam baixa perda dielétrica à temperatura ambiente.

b) Opacos à radiação: impedem a penetração da radiação microondas, sendo refletida quase que integralmente. Os metais são o melhor exemplo desta classe de materiais

c) Absorvedores da radiação: permitem a penetração da radiação, mas respondem com elevada perda dielétrica ( $\tan\delta > 1$ ) aquecendo-se facilmente sob a ação da radiação. Exemplos típicos são o carvão de silício, o sulfeto de ferro, a magnetita, o óxido de zinco e as ferritas [32].

Há ainda os absorvedores mistos, cuja penetração da radiação é parcial a total, formada a partir de fibras, partículas ou aditivos absorvedores de radiação ( $\text{SiC}$ , por exemplo) dispersos numa matriz de baixa perda dielétrica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo).

A Figura 2.6 mostra estes modos de interação.

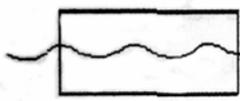
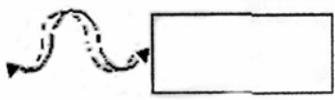
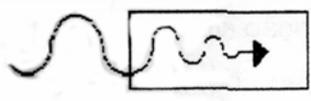
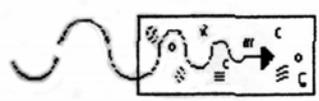
	TIPO DE MATERIAL	PENETRAÇÃO	MATERIAIS
	Transparente (Isolante de baixa perda)	Total	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mulita, $\text{MgO}$ , $\text{SiO}_2$ , Vidros
	Opaco (Condutor)	Nenhuma (Refletida)	Metais
	Absorvedor	Parcial a Total	$\text{Co}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{NiO}$ , $\text{CuO}$ e $\text{SiC}$
	Absorvedor (Misto)	Parcial a Total	$\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{SiC}$

Figura 2.6 Modos de interação da radiação microondas com diversos tipos de materiais [32].

O entendimento dos mecanismos de conversão de energia dos diversos tipos de materiais é fundamental para a aplicação de microondas no processamento destes materiais. Neste contexto, as propriedades dielétricas em combinação com o campo eletromagnético aplicado têm um papel fundamental na conversão da energia eletromagnética para energia térmica. Deste modo, três parâmetros se tornam relevantes para a conversão energética: a potência dissipada por unidade de volume (P), o aumento da temperatura ( $\Delta T$ ) devido ao aquecimento em microondas e finalmente a profundidade de penetração da radiação microondas (D). Estes parâmetros são expressos a partir das seguintes equações [32, 37, 38]:

$$P = 2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon_r' \cdot \tan \delta \cdot |E|^2 \quad (2.13)$$

$$\Delta T = \frac{2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon_r' \cdot \tan \delta \cdot t \cdot |E|^2}{\rho \cdot C_p} \quad (2.14)$$

$$D = \frac{3 \cdot \lambda_o}{8,686 \cdot \pi \cdot \tan \delta \cdot \left( \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_o} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.15)$$

onde:

$\varepsilon_o$  = permissividade do vácuo;  $\varepsilon_r'$  = constante dielétrica relativa;  $C_p$  = capacidade calorífica do material; E = campo elétrico estabelecido;  $\rho$  = densidade do material;  $\tan \delta$  = fator de perda dielétrica total; f = frequência; t = tempo;  $\lambda_o$  = comprimento de onda da radiação.

A partir da análise das equações acima, podem ser tiradas algumas conclusões: altas frequências da radiação microondas e valores elevados de  $\varepsilon_r'$  e  $\tan \delta$  levam a maior dissipação de energia (maior aquecimento). Porém esse aquecimento ocorre mais na superfície do que no corpo. Baixas

freqüências resultam em grande profundidade de penetração, por outro lado isso não garante que o aquecimento seja maior, já que depende das características do material. A conversão de energia é mais efetiva em materiais que apresentam valores moderados de perda dielétrica ( $10^{-2} < \tan\delta < 1$ ) e constante dielétrica.

Como foi visto,  $\epsilon_r$  mede a polarização em um material submetido a um campo elétrico, ao passo que a  $\tan\delta$  é a medida da perda (ou absorção) de radiação microondas dentro do material. Durante o aquecimento,  $\epsilon_r$  e  $\tan\delta$  variam com a temperatura e o conhecimento desta variação é importante para o controle do processo. A Figura 2.7 mostra como varia a constante dielétrica relativa em função da temperatura para alguns materiais.

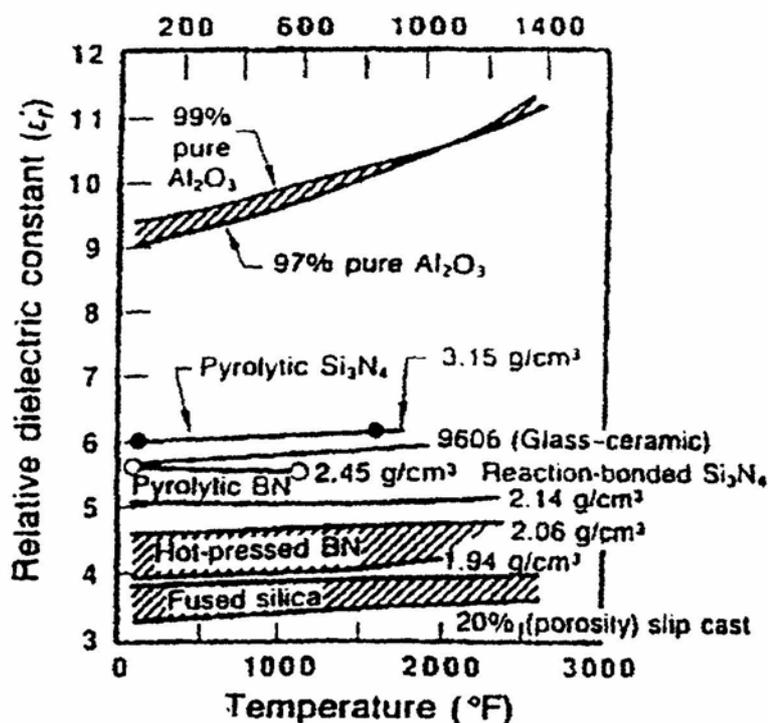


Figura 2.7 Constante dielétrica relativa (8 a 10 Hz) versus temperatura [32].

Por sua vez,  $\tan\delta$  é bem mais afetada pela temperatura do que  $\epsilon_r$ , de acordo com a Figura 2.8. Em geral,  $\tan\delta$  aumenta vagarosamente com a

temperatura até que um ponto crítico é atingido, além do qual  $\tan\delta$  aumenta rapidamente.

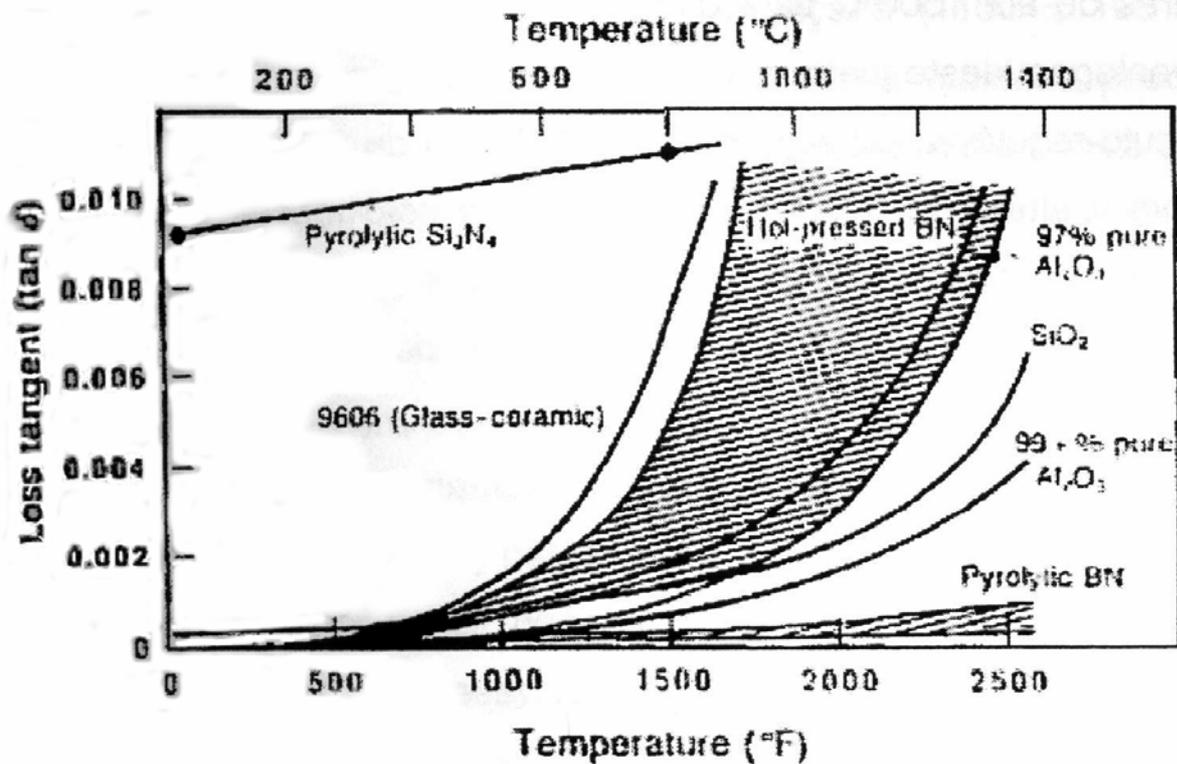


Figura 2.8 Perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) (8 a 10 GHz) versus temperatura [32].

No processamento de materiais, no entanto as equações citadas acima servem apenas de referência, já que outros fatores influenciam as propriedades dielétricas. A mobilidade dos dipolos no interior da estrutura do material que é determinante nas propriedades dielétricas varia com a temperatura, frequência, sistema de reação e grau de reação entre os componentes [33].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

O desenvolvimento desse trabalho foi dividido em seis etapas. Em cada uma destas etapas foram utilizados diferentes materiais e aditivos como pode ser visto a seguir:

##### 3.1.1 Etapa 01 – Caracterização das Matérias-Primas

A Tabela 3.1 mostra as matérias-primas base para a fabricação dos cimentos de fosfato de magnésio, caracterizadas nesta etapa do trabalho e empregadas durante todo o desenvolvimento experimental:

Tabela 3.1 Matérias primas para a preparação dos cimentos de fosfato de magnésio.

Matérias Primas	Pureza Química (%)	Fabricante
MgO *	96,28	Buschelle & Lepper
NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	98,00	Synth
Ácido bórico	98,00	Synth

\* Óxido obtido por precipitação com pureza química fornecida pela fabricante.

O óxido de magnésio empregado (componente básico) foi um MgO obtido por precipitação. Optou-se por esta matéria prima e não por uma magnesita de menor custo para se ter maior controle das variáveis estudadas no processamento dos cimentos de fosfato de magnésio. Devido à elevada área superficial do MgO precipitado, este óxido precisou ser calcinado em forno

convencional a temperaturas de 900 °C ou 1100 °C, para diminuir a sua reatividade. Em ambas temperaturas de calcinação foram empregadas uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um tempo de patamar de 2 horas.

As técnicas de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e medidas de distribuição de tamanhos de partículas, distribuição de tamanho de poros, densidade real e área superficial específica foram utilizadas na caracterização das matérias primas.

### 3.1.2 Etapa 02 – Efeito da Relação MgO/NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> nas Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio

De posse das matérias primas, incluindo o MgO calcinado, foram preparadas cinco composições de cimento. Cada uma dessas composições apresentava diferentes proporções em massa de MgO/NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, conforme pode ser visto pela Tabela 3.2:

Tabela 3.2 Composições de cimentos de fosfato de magnésio preparadas a partir das matérias primas da Tabela 3.1.

Composição	MgO (% em massa)	NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (% em massa)
C_01	70	30
C_02	65	35
C_03	60	40
C_04	55	45
S*	26	74

\* Composição estequiométrica para a formação de 100% de struvita (NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O).

A quantidade de retardante (ácido bórico) foi calculada sobre a massa total de MgO, tomando por base os estudos de Yang & Wu [21], para um teor fixo de 15% em massa. Uma vez que essas composições apresentavam diferentes concentrações em massa de MgO (Tabela 3.2), a quantidade de retardante variou de composição para composição.

Em todas as composições foram feitas medidas indiretas de tempo de pega, conforme proposto por Hall et al [18]. Estas amostras também foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio e medidas de densidade aparente.

Outras variáveis que poderiam influenciar nas propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio foram avaliadas neste trabalho, como pode ser visto nas etapas 03 a 06.

### **3.1.3 Etapa 03 - Efeito da Concentração de Água nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio**

Nesta etapa do trabalho foram escolhidas as composições C\_01 e C\_04, com o intuito de se avaliar o efeito da concentração de água em amostras com grandes diferenças na relação entre MgO/NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, conforme pode ser visto pela Tabela 3.3. Vale mais uma vez destacar que a quantidade de retardante para cada uma das composições foi de 15% da sua massa de MgO.

Nesta etapa do trabalho foram feitas medidas indiretas do tempo de pega dos cimentos. Além disso, os mesmos foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio, densidade aparente e resistência mecânica a compressão.

Tabela 3.3 Composições empregadas para o estudo do efeito da quantidade de água em amostras de cimento de fosfato de magnésio.

Composição	H <sub>2</sub> O (%) <sup>*</sup>	Retardante (%) <sup>**</sup>
C_01 e C_04	40	15
	50	15
	60	15
	70	15
	80	15

\* % sobre a massa de MgO + NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

\*\* % sobre a massa de MgO (pós calcinados à 900 °C/2h e à 1100 °C/2h)

#### 3.1.4 Etapa 04 - Efeito da Concentração de Retardante nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio

Diferentes quantidades de retardante (ácido bórico) foram adicionadas às composições C\_01 e C\_04, conforme mostra a Tabela 3.4. Da mesma forma como ocorreu no estudo da concentração de água, desejava-se também observar o efeito dos retardantes em amostras com diferentes relações entre MgO e NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

A concentração de água utilizada nos cimentos foi a mesma, independentemente da composição, sendo 60% da massa do cimento. Esta concentração, aparentemente elevada, fazia-se necessária em virtude da alta área superficial do MgO calcinado tanto a 900 °C quanto a 1100 °C.

Os cimentos obtidos nesta etapa do trabalho foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio, densidade aparente, tempo de pega e resistência mecânica a compressão.

Tabela 3.4 Composições empregadas para o estudo do efeito da quantidade de ácido bórico em amostras de cimento de fosfato de magnésio.

Composição	Retardante (%) <sup>*</sup>	H <sub>2</sub> O (%) <sup>**</sup>
C_01 e C_04	10	60
	15	60
	25	60
	40	60

\* % sobre a massa de MgO (calcinados a 900 °C/2h e a 1100 °C/2h)

\*\* % sobre a massa de MgO + NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

### 3.1.5 Etapa 05 - Efeito da Aditivção dos Pós de MgO sobre as Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio

Com o intuito de aumentar o tempo de pega, diminuir a porosidade destes cimentos e melhorar as suas propriedades mecânicas, foram utilizados diferentes aditivos formadores de fase líquida aos pós de MgO (Tabela 3.5). Estes aditivos foram empregados em geral a uma concentração de 0,5% em mol. Os pós aditivados, quando calcinados a uma determinada temperatura, apresentaram menor área superficial que os pós de MgO sem aditivos calcinados na mesma temperatura. Tal comportamento possibilitou aumentos nos tempos de pega dos cimentos com pós de MgO aditivados.

O procedimento geral para a aditivção dos pós consistiu nas seguintes etapas: pesadas as matérias primas (MgO + aditivos) nas concentrações desejadas, estas foram acondicionadas em sacos plásticos, agitadas vigorosamente por 5 minutos e passadas por uma peneira malha 100 mesh para homogeneização. Em seguida o pó homogeneizado, denominado de "MgO + Aditivo", foi calcinado à diferentes temperaturas (900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C), todas a uma taxa de aquecimento de 10°C/mim, com um

tempo de patamar de 2h. Após calcinação, os pós foram desaglomerados em almofariz e passados novamente em peneira malha 100 mesh.

Tabela 3.5 Aditivos formadores de fase líquida empregados na calcinação de pós de MgO.

MgO + (Aditivo)	Óxidos presentes nos aditivos	Concentração do aditivo (% em mol sobre MgO)
Aditivo A	$\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	0,5
Aditivo B	$\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	0,5
Aditivo C	$\text{B}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo D	$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo E	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo F	$\text{MnO}_2$	0,5
Aditivo G	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo H	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo I	$\text{Na}_2\text{O-CaO-PbO-SiO}_2$	0,5
Aditivo J	$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo L	$\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo M	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	0,5
Aditivo N	$\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	0,5
Aditivo O	$\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-As}_2\text{O}_5$	0,25
Aditivo P	$\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	0,5
Aditivo Q	$\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$	1

Todos os aditivos, com exceção dos aditivos N, O, P, Q foram escolhidos aleatoriamente com base em matérias primas conhecidas por formarem líquidos a temperaturas menores que 1000 °C. Já os aditivos N, O, P, Q foram extraídos de diagramas de equilíbrio, com base em eutéticos conhecidos por formarem líquidos a temperaturas menores que 550 °C.

Com base nos resultados obtidos foi escolhida a composição formada pelo MgO+ Aditivo L, uma vez que foi a que apresentou melhor relação entre tempo de pega (medido indiretamente) e densidade aparente. A partir do pó de MgO com aditivo L, foram preparadas amostras de cimento com base na composição C\_04. Os resultados obtidos foram posteriormente comparados aos do cimento denominado “padrão”, sem aditivos.

Os pós de MgO aditivados foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanhos de partículas, medidas de densidade real e área superficial específica.

As amostras de cimentos com esses pós foram caracterizadas por medidas indiretas do tempo de pega, espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios X, porosimetria de mercúrio, densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura, dilatométrica e resistência mecânica à compressão.

### **3.1.6 Etapa 06 - Efeito da Calcinação de Pós de MgO em Microondas sobre as Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio**

Com o intuito de se tornar a calcinação do MgO mais rápida e a menor temperatura, além de se obter pós menos reativos é que se optou por avaliar o efeito da calcinação por microondas sobre as propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio.

Nesta etapa foram empregados três tipos de óxido de magnésio: o padrão (sem nenhuma adição de aditivos), o pó de MgO com 0,5% em mol de aditivo L, e o pó de MgO com 0,5% em mol de aditivo L e com adição de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), matéria prima conhecida por absorver radiação de microondas e levar a formação de fases amorfas nos cimentos de fosfato de magnésio. A concentração de hematita variou de 5% a 15% da massa de MgO.

Os pós de MgO preparados nestas condições foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanhos de partículas, densidade real e área superficial específica.

As amostras de cimentos com esses pós foram caracterizadas por medidas indiretas do tempo de pega, difratometria de raios X, porosimetria de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura, dilatométrica e resistência mecânica à compressão.

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Calcinação dos Pós de MgO**

#### **a) Forno Convencional**

A calcinação dos pós de MgO ocorreu em um forno *Lindberg/Blue – T1200*. Estes pós foram calcinados a diferentes temperaturas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com um tempo de patamar de 2 horas. Por fim, o forno foi resfriado a uma taxa de 15 °C/min. Estes pós após calcinação foram desaglomerados em almofariz e passados em peneira malha 100 mesh. Somente após secos por 100 °C por 24 horas e que os mesmos eram empregados na preparação dos cimentos.

#### **b) Forno de Microondas**

Os pós de MgO também foram calcinados em microondas (etapa 06 do trabalho). Esta calcinação ocorreu em um forno de modelo doméstico, com válvula magnetron multimodal de 950 W de potência útil e frequência de trabalho de 2,45 GHz. A cavidade, feita em aço inox era de 36x33x23 cm. A potência foi mantida a 80% da potência máxima liberada por um controlador de fase no ciclo de queima programado.

A medição da temperatura foi feita por um termopar tipo K, com blindagem em Inconel e aterrado na carcaça. Foi usado o método de aquecimento híbrido, portanto, foram empregadas hastes de SiC, como susceptores, para facilitar atingir a temperatura de acoplamento com o campo de microondas pelo pó a ser calcinado. Os pós foram colocados em um cadinho de alumina com 40 mm de diâmetro e 30 mm de profundidade, haja vista que é um material que suporta elevadas temperaturas e é transparente à radiação microondas. Este cadinho foi colocado em um estojo construído com placa isolante Kawoll 1400, em duas partes com volume de 100X100X50 mm<sup>3</sup>. A base deste estojo continha um furo com 50 mm de diâmetro com 30 mm de profundidade. Ao redor deste furo e que se encontravam as hastes de SiC, num total de 08 hastes. Na parte superior do estojo havia um furo central para inserção do termopar.

Foram calcinados pós de MgO com diferentes temperaturas, taxas de aquecimento e tempos de patamar, na presença ou não do aditivo L e da magnetita.

### **3.2.2 Preparação e Conformação dos Cimentos**

A conformação dos corpos de prova para cada composição realizou-se a partir da mistura das três matérias primas base (MgO, NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e ácido bórico) com água a temperatura ambiente por um minuto. Desta mistura obtinha-se uma massa de excelente moldabilidade que era vertida em moldes plásticos (40 mm X 40 mm X 30 mm) sobre uma mesa vibratória, com exceção apenas dos corpos de prova empregados para medidas de resistência à compressão, que eram vertidos em moldes cilíndricos de silicone ( $\phi$  = 25 mm e h = 50 mm). Foram preparados 50 g de cada composição, suficientes para a moldagem e preparação de cinco (05) corpos de prova.

### 3.2.3 Medidas Indiretas do Tempo de Pega

De acordo com as normas MB-3433 e MB-3434, a medida do tempo de pega deve ser realizada através do ensaio de Vicat. Contudo, recentes estudos de Hall et al [18] mostraram que para os cimentos de fosfato de magnésio, o tempo de pega poderia ser indiretamente determinado por ensaios de calorimetria. Isso porque existe uma relação direta entre os resultados obtidos pelo método em questão e o utilizando o aparelho de Vicat. Sendo a formação das fases hidratadas nos cimentos de fosfato de magnésio uma reação exotérmica, as medidas de temperatura durante a pega resultam em dados indiretos para a obtenção de valores comparativos de tempo de pega. Neste trabalho, utilizou-se um pirômetro de infravermelho para fazer tais medidas, modelo *Raytec MT*.

Esta técnica foi de fundamental importância para a realização deste trabalho, pois permitiu avaliar até que ponto as variáveis estudadas interferiam nos tempos de pega dos cimentos, propriedade de suma importância que deve ser aumentada nos cimentos de fosfato de magnésio dada a reatividade do MgO.

### 3.2.4 Difração de Raios X

A identificação de fases cristalinas de um material por difração de raios X baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

onde:

$n$ : número inteiro correspondendo à ordem de difração

$\lambda$ : comprimento de onda característico do feixe

$d$ : distância interplanar

$\theta$ : ângulo de incidência.

Obtêm-se então informações referentes às distâncias interplanares dos planos cristalográficos e à intensidade da reflexão, possibilitando a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente.

Esta técnica foi empregada na caracterização dos pós e dos cimentos (idades de 7, 28 dias, 60 dias ou 90 dias), utilizando-se um difratômetro *Siemens, Modelo D5000*, com tubo de alvo de cobre de 40 kV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , modo contínuo à  $2^\circ/\text{min}$ . As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados centrada no sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### 3.2.5 Área Superficial Específica (BET)

Determinou-se a área superficial específica das partículas dos pós, definida como a área acessível ou detectável da superfície de um sólido por unidade de massa de material, utilizando-se um equipamento da *Micromeritics, Modelo Gemini 2370*.

A técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e hélio ( $\text{He}$ ), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do  $\text{N}_2$  líquido. Equações matemáticas baseadas nos

trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) permitem relacionar a área específica do material, a partir da adsorção física de moléculas de  $N_2$ . A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos, podem-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área da superfície específica.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho da partícula (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte relação:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_t S_{BET}} \quad (3.2)$$

onde:

$D_{BET}$  : diâmetro esférico equivalente

$\rho_t$  : densidade teórica ( $g/cm^3$ )

$S_{BET}$  : área superficial específica ( $m^2/g$ ).

A determinação da área superficial foi de fundamental importância, uma vez que está associada a inúmeras propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio, em especial os valores de tempo de pega.

### 3.2.6 Distribuição de Tamanho de Partículas

Para a determinação do tamanho das partículas e dos aglomerados nos diferentes pós de  $MgO$ , utilizou-se a técnica baseada na sedimentação de partículas em uma dada suspensão, associada à absorção de raios X.

Para tal, empregou-se um equipamento da marca *Horiba Modelo CP5000*, o qual possibilitou o registro da porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas.

Para o processo de sedimentação por gravidade temos:

$$D_m = \left( \frac{18 \eta_0 H}{(\rho_s - \rho_0) g t} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Para o processo de sedimentação centrífuga temos:

$$D_m = \left( \frac{18 \eta_0 \ln (X_2 / X_1)}{(\rho_s - \rho_0) \omega^2 (t) t} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

onde:

$D_m$  : diâmetro médio das partículas (cm)

$\eta_0$  : viscosidade do meio dispersor (P)

$H$  : distância de sedimentação (cm)

$\rho_s$  : densidade da suspensão (g/cm<sup>3</sup>)

$t$  : tempo de sedimentação (s)

$X_1$  : distância entre o centro de rotação e o plano de sedimentação (cm)

$X_2$  : distância entre o centro de rotação e o plano de medida (cm)

$g$  : aceleração da gravidade (980,7 cm/s<sup>2</sup>)

$\omega(t)$ : velocidade angular

O princípio ótico de transmissão de luz mede o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da solução.

A fonte de luz é colocada em um plano de medida de um lado da célula de medida, enquanto do lado oposto da célula é colocado o detector de intensidade de luz. A unidade de referência utilizada é a absorção da luz. A relação entre a absorção e o tamanho e o número de partículas é expresso pela equação 3.5

$$\log I_0 - \log I_i = K \sum_{i=1}^n k (D_i) N_i D_i^2 \quad (3.5)$$

onde:

$I_0$  : intensidade do feixe de luz incidente na amostra

$I_i$  : intensidade do feixe de luz transmitido através da amostra

$K(D_i)$  : coeficiente de absorção de luz das partículas

$N_i$  : número de partículas

$D_i$  : diâmetro das partículas

$K$  : coeficiente ótico da célula e da forma das partículas

A distribuição de tamanho de partícula dada pela equação anterior é calculada em função da base  $N_i D_i^2$ , ou seja, utilizando como base de cálculo a área. O equipamento pode fornecer também a distribuição de tamanho de partícula utilizando como base de cálculo: o volume ( $N_i D_i^3$ ), o comprimento ( $N_i D_i$ ), ou o número ( $N_i$ ).

A distribuição do tamanho das partículas e dos aglomerados nos diferentes pós de MgO empregados neste trabalho possibilitou compreender até que ponto tais distribuições afetavam a porosidade dos cimentos e sua resistência mecânica.

### 3.2.7 Medidas de pH

A medida do pH, conforme metodologia proposta por Singh [16], foi empregada para estudar a solubilidade de pós de MgO em função do pH. Neste método, partiu-se de uma solução de 5% de  $H_3PO_4$  em água deionizada, mantida a agitação constante por um agitador magnético. Em seguida, adicionaram-se quantidades crescentes em miligramas de MgO, que ao atingir o equilíbrio químico, tinham os seus valores de pH reportados. Obtinha-se assim uma curva de pH versus quantidade de MgO (mg) adicionada. A partir da análise desta curva foi possível traçar um padrão de solubilidade necessária aos pós de MgO após calcinação para emprego em cimentos de fosfato de magnésio.

A solução empregada continha 56,5 ml de H<sub>2</sub>O e 3,5g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%). Os pós de MgO empregados foram: o MgO precipitado, o MgO calcinado à 900 °C/2h e à 1100 °C/2h, e o MgO + Aditivo L calcinado à 1100 °C.

O equipamento empregado nestas medidas foi um dispositivo de bancada, modelo *Analion 2000*, com escala de 0 a 14 pH, resolução de 0,001 e precisão ±0,002. Além da determinação da solubilidade dos pós, este equipamento foi empregado para medidas de pH dos cimentos logo após serem vertidos nos respectivos moldes para cura.

### 3.2.8 Porosimetria de Mercúrio

O método de porosimetria de mercúrio para a determinação de tamanhos de poros abertos em sólidos porosos, baseia-se na não molhabilidade destes sólidos pelo mercúrio, devido a um balanço de suas energias superficiais. Em decorrência deste fato, torna-se necessário aplicar pressão para forçar a entrada de mercúrio no interior dos poros do material, que devem ser previamente submetidos a vácuo para a retirada do ar existente. O raio do poro pode então ser relacionado à pressão necessária para preenchê-lo. Neste caso, o raio de intrusão ( $R_i$ ) é calculado a partir da pressão aplicada ( $P_{ap}$ ), supondo o poro cilíndrico, pela equação de Washburn:

$$R_i = \frac{-2\gamma_{LV} \cos\omega}{P_{ap}} \quad (3.6)$$

onde:

$\gamma_{LV}$  : energia de interface mercúrio-ar

$\omega$  : ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra.

Neste trabalho todas as medidas foram feitas em porosímetro da marca *Micromeritics*, modelo *Porosizer 9320*. Os resultados de intrusão de mercúrio

foram apresentados tanto para os pós, como para os cimentos (28 dias de idade), na forma de volume cumulativo de mercúrio penetrado por unidade de massa em função do diâmetro de intrusão do poro.

### **3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A técnica de microscopia de varredura utiliza um feixe de elétrons, que varre a superfície da amostra, causando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste basicamente de uma coluna eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo eletrônico e sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia de até 30 eV é focalizado numa região da amostra, causando a emissão dos mesmos com grande espalhamento de energia, sendo posteriormente coletados e amplificados a fim de fornecer um sinal elétrico. Esse sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos. Para construir uma imagem completa tridimensional, este feixe é varrido sobre uma área da superfície da amostra, uma vez que os elétrons são gerados a partir da interação feixe-matéria. Tal projeção permite a avaliação da geometria e dimensões dos aglomerados e partículas primárias do material.

Para a utilização do MEV, as amostras requerem um certo preparo, onde os materiais não condutores necessitam de uma camada condutora sobre toda a superfície para aterrar os elétrons que as atingem, e com isso, evitar efeitos de carregamento que impeçam a obtenção das imagens. Para tal, deve-se depositar em sua superfície materiais como o ouro por vaporização a vácuo.

No caso foi uma fina camada de ouro que atuou como meio condutor de elétrons e posteriormente as amostras foram analisadas nos microscópios eletrônicos de varredura, *Philips -Modelo XL 30 FEG* e *Leica-Cambridge Stereoscan 440*.

Neste trabalho, a técnica foi empregada como ferramenta na caracterização dos pós de MgO quanto nas amostras de cimentos com 28 dias de idade.

### 3.3.10 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva é um método rápido de se determinar qualitativamente a composição de uma micro-região de interesse. O método baseia-se na determinação da concentração dos elementos químicos presentes nesta micro-região, com base na utilização de amostras-padrão de concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. Neste caso, a concentração é dada pela equação 3.7:

$$C_A = \frac{I_A}{I_A^o} \times C_A^o \times F_Z \times F_A \times F_F \quad (3.7)$$

onde:

$C_A$  : concentração em peso do elemento A na amostra

$C_A^o$  : concentração em peso do elemento A no padrão

$I_A$  : intensidade dos raios-X (característicos) de A na amostra

$I_A^o$  : intensidade dos raios-X (característicos) de A no padrão

$F_Z$  : fator de correção devido ao número atômico

$F_A$  : fator de correção devido à absorção

$F_F$  : fator de correção devido à fluorescência

A combinação de  $F_Z$ ,  $F_A$ ,  $F_F$  (fatores multiplicadores) é conhecida como correção ZAF, utilizada rotineiramente em programas de qualquer equipamento convencional moderno para microanálise.

A espectroscopia de energia dispersiva foi utilizada para a determinação dos elementos químicos presentes nas pastilhas de MgO + Aditivo L e MgO + Aditivo Q quando queimadas sobre um substrato de MgO.

### 3.2.11 Densidade Real

Para a determinação da densidade real, os pós foram secos em estufa a 110°C por 24 horas, pesados e transportados para um compartimento. Em seguida, o compartimento foi evacuado e preenchido com gás hélio. Realizou-se então a medida do volume de gás adsorvido nas partículas do material por grama deste. O conceito refere-se ao picnômetro à hélio (*Picnômetro Micromeritics, ACCUPYC 1330*).

### 3.2.12 Densidade e Porosidade Aparente

As medidas de densidade e porosidade aparentes utilizaram a técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes, na qual os corpos-de-prova (cimentos com 28 dias de idade) foram submersos em água, por vinte e quatro horas, à temperatura ambiente, medindo-se a massa imersa  $M_i$  (com a amostra dentro da água) e a massa úmida  $M_u$  (retirando a amostra da água e enxugando levemente sua superfície para retirada do excesso de água). Após a secagem das amostras, realizada em estufa, a 110°C, foi medida a massa seca  $M_s$ .

Por meio das relações (3.8) e (3.9) foi possível calcular a densidade e a porosidade aparentes.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \left( \frac{g}{cm^3} \right) \quad (3.8)$$

$$\%PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.8)$$

### 3.2.13 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi de fundamental importância para a realização deste trabalho. Ela permitiu estimar o grau de cristalinidade das fases hidratadas, a presença ou não de matérias primas não reagidas durante as reações de pega dos cimentos, como também analisar comparativamente a maior ou menor concentração de fases hidratadas em diferentes cimentos.

A técnica de espectroscopia de infravermelho é baseada nas vibrações de átomos e moléculas. A técnica consiste de um feixe de radiação que varre o espectro do infravermelho e incide sobre uma amostra. Após a incidência sobre a amostra, o feixe transmitido ou refletido é analisado, determinando-se qual fração da radiação incidente é absorvida em um determinado comprimento de onda. O comprimento de onda no qual surge um pico de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte da molécula.

Na técnica de infravermelho por transmitância, foram analisados tanto a superfície quanto a parte inferior das amostras de cimento, com uma espessura média de 5 mm. Estas pastilhas eram então levadas ao equipamento de infravermelho *Perkin Elmer Modelo Spectrum GX* e analisadas. A técnica de espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa foi utilizada para o acompanhamento das reações ocorridas nos cimentos, com 1 dia e 28 dias de idade.

### 3.2.14 Resistência Mecânica a Compressão

O valor da resistência mecânica a compressão foi determinado pela compressão axial até a ruptura de cinco (05) corpos de prova cilíndricos, com

25 mm de diâmetro e 50 mm de altura, após 28 dias de cura em bancada a temperatura ambiente. O valor de resistência à compressão foi a média dos cinco (05) valores, expresso em MPa.

Os ensaios de resistência mecânica a compressão (RMC) foi utilizado em uma máquina de ensaios *Monsanto*.

### **3.2.15 Dilatometria**

Esta técnica permite medir os coeficientes de dilatação linear dos materiais como também o comportamento de retração linear e taxa de retração linear de queima em função da temperatura de sinterização.

A técnica baseia-se na variação das dimensões do comprimento da amostra quando aquecida ou resfriada em um forno próprio do equipamento. Esta variação é monitorada por um sensor localizado junto à amostra que são registradas em um monitor

Os ensaios de dilatometria foram realizados em um dilatômetro *Orton*, em amostras após compactação (MgO + Aditivo L, MgO + Aditivo Q e MgO). Utilizou-se corpos de prova de 1 polegada de comprimento obtidas por prensagem uniaxial.

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma que esquematiza a metodologia empregada na preparação e caracterização das matérias primas e dos cimentos obtidos.

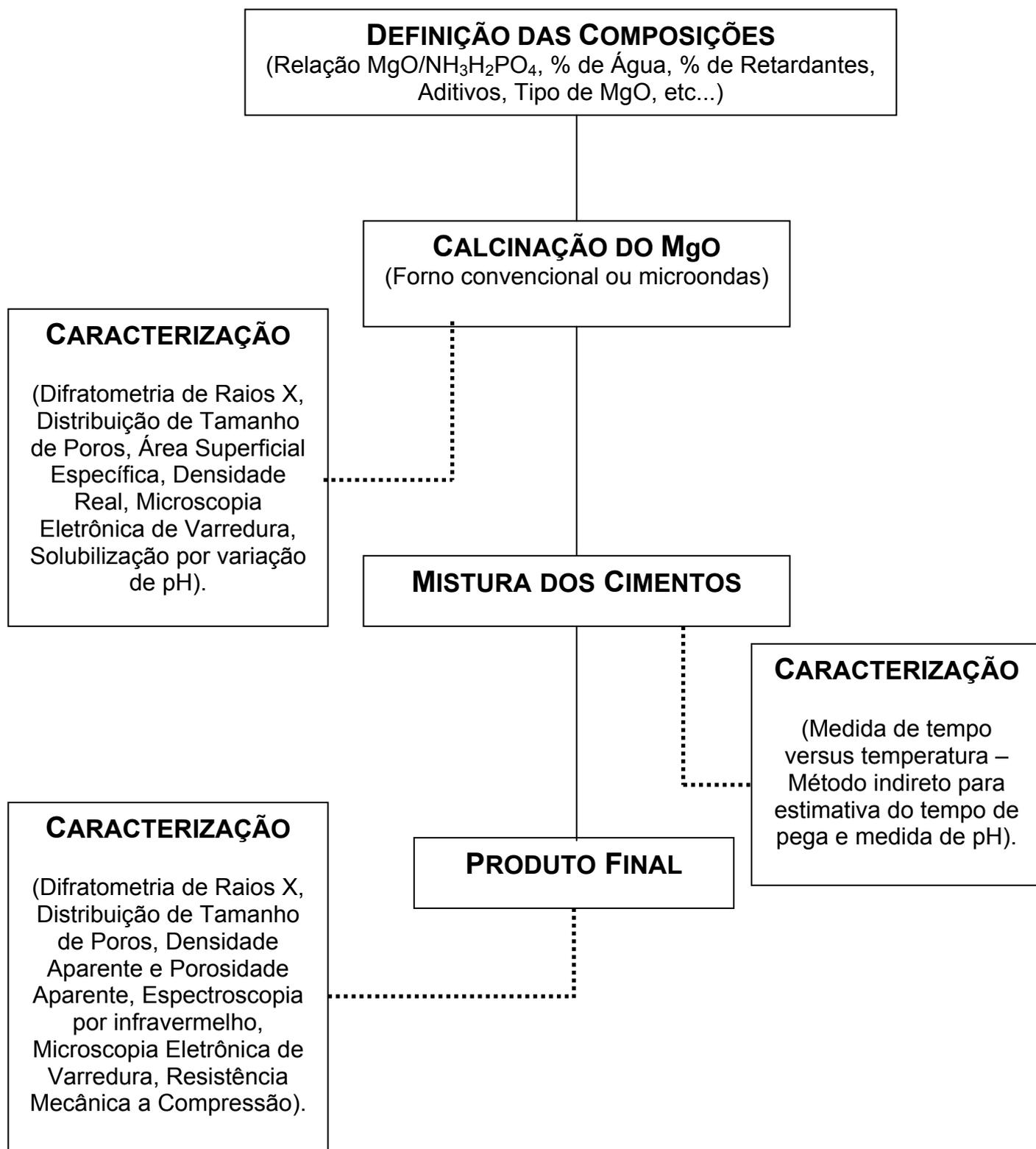


Figura 3.1 Fluxograma das etapas de obtenção mistura e caracterização dos cimentos de fosfato de magnésio.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das Matérias Primas

A Tabela 4.1 mostra os resultados das análises químicas das matérias primas base para a preparação dos cimentos de fosfato de magnésio.

Tabela 4.1 Análise química das matérias primas base empregadas na preparação dos cimentos de fosfato de magnésio.

Compostos	Matérias Primas		
	MgO* (% massa)	Fosfato de Amônio (% massa)**	Ácido Bórico (% massa)
MgO	78,19		
SiO <sub>2</sub>	0,52		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13		
CaO	1,18		
Na <sub>2</sub> O	< 0,01		
K <sub>2</sub> O	< 0,01		
MnO	0,02		
TiO <sub>2</sub>	0,04		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	60,67	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	-	-	56,40
PF <sup>+</sup>	19,61	-	

Notas: + P.F fornecida pelo fabricante: entre 15 e 17%

\* Obtido por análise química elementar. Demais elementos obtidos por fluorescência de raios X.

\*\* Teor de pureza: 98,31% - pH: 4,67.

A pureza química do MgO fornecida pelo fabricante foi de 96,28%, próxima à obtida experimentalmente, de 97,77%. A elevada perda ao fogo (PF) pode ser um indicativo tanto da elevada concentração de MgO na forma de  $\text{MgCO}_3$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , como também da grande quantidade de água adsorvida sobre as partículas de MgO. Vale destacar que o MgO empregado, obtido por precipitação, apresentava alta área superficial específica antes de ser calcinado. Para o fosfato de amônio, o teor de pureza obtido por análise química elementar é também próximo ao valor fornecido pelo fabricante, de 98%.

A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios X dos pós de MgO precipitado quando submetidos a diferentes temperaturas de calcinação, à 900 °C e 1100 °C.

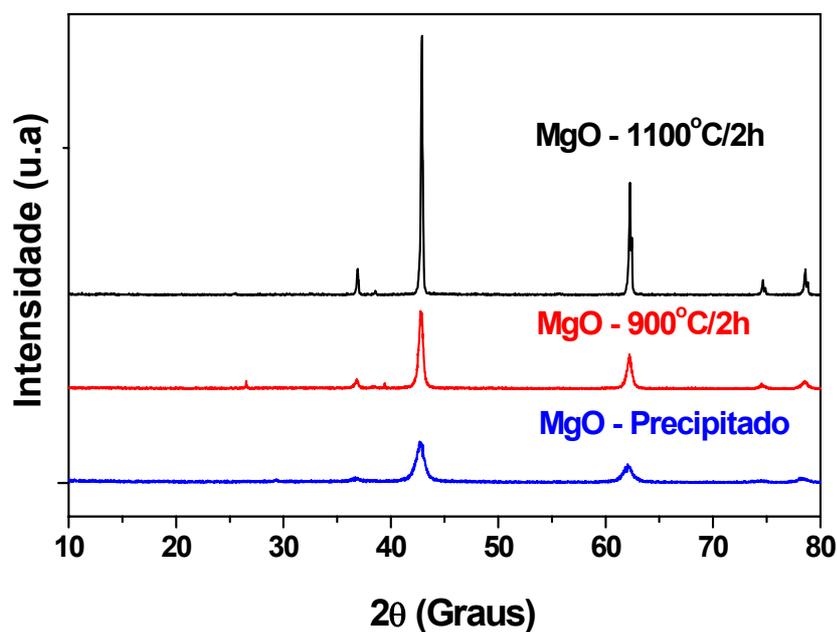


Figura 4.1 Difratograma de raios X dos pós de MgO: precipitado e calcinados à 900°C/2h e 1100 °C/2h.

Pode-se observar que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, menor é a largura e maior é a intensidade dos picos de difração. Segundo Klug et al [40] tal fato está diretamente relacionado ao tamanho médio dos cristalitos das partículas do pó em questão: assim o pó calcinado a 1100 °C/2h possui maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade se comparado aos demais. Além disso, não há a presença de nenhuma fase secundária nestes difratogramas, entre os quais carbonatos e hidróxidos de magnésio. Desta forma, o alto valor de PF apresentado para os pós de MgO está associado a presença de grande quantidade de água adsorvida sobre suas partículas.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram respectivamente os difratogramas de raios X dos pós de ácido bórico e de fosfato de amônio monobásico. Da mesma forma como ocorreu para os pós de MgO, não foi constatada a presença de nenhuma fase secundária nos limites de detecção da técnica.

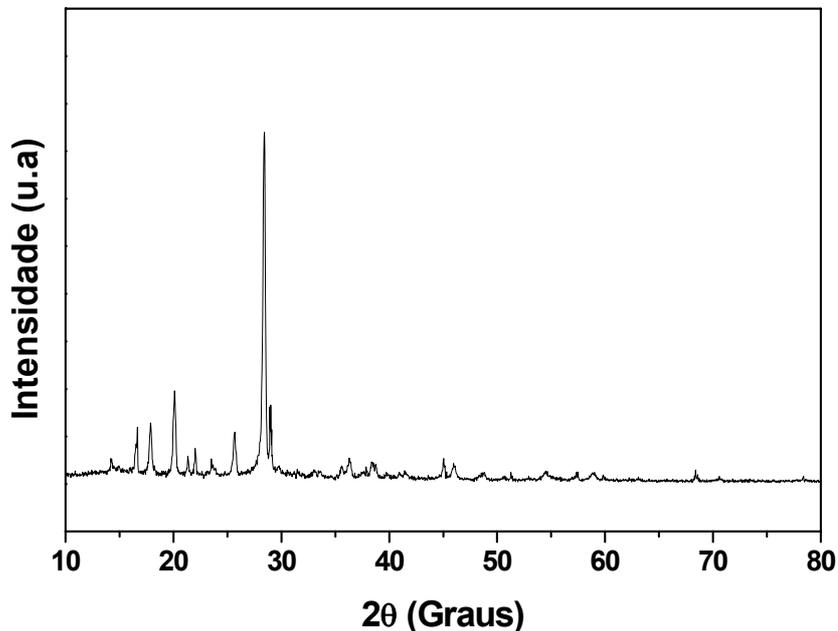


Figura 4.2 Difratogramas de raios X do ácido bórico empregado.

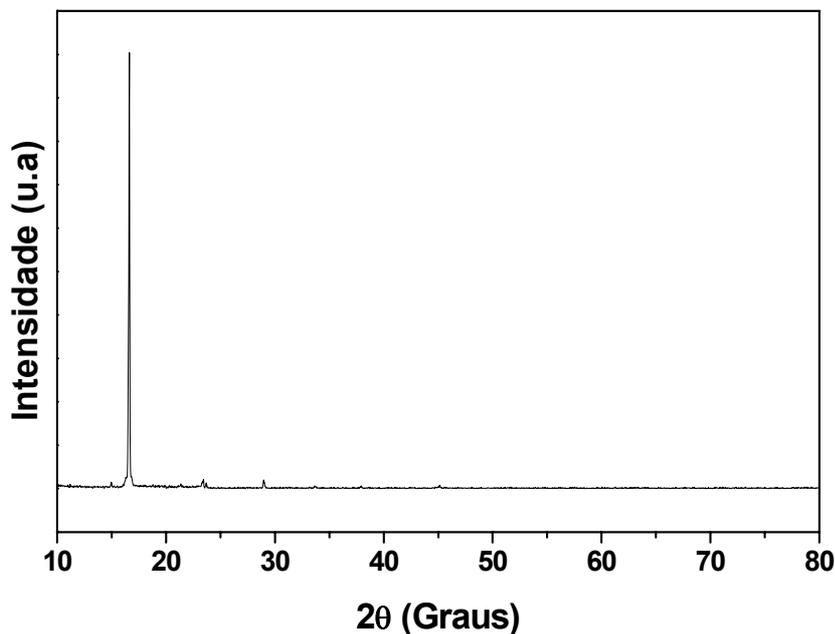


Figura 4.3 Difratomogramas de raios X do fosfato de amônio monobásico empregado.

A Figura 4.4 mostra a análise de infravermelho (IV) para o fosfato de amônio empregado. Este espectro servirá de base para futuras análises dos resultados de IV dos cimentos de fosfato de magnésio, dada a ausência e baixa intensidade de reflexão dos picos referentes ao óxido de magnésio.

A banda em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações internas de estiramento  $\nu_1$  e  $\nu_3$  (“stretching”) dos grupos  $\text{NH}_4^+$ . Os picos a  $1475\text{ cm}^{-1}$  e  $1335$  referem-se às vibrações de deformação angular antissimétrica no plano  $\nu_4$  (“bending”) somadas a um fraco pico referente às vibrações de deformação angular  $\nu_2$  (“assymetric bending”) dos mesmos grupos  $\text{NH}_4^+$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . O forte pico a  $1195\text{ cm}^{-1}$  é atribuído às vibrações de deformação angular no plano  $\delta$  (P-OH) dos grupos fosfato. O pico a  $2950\text{ cm}^{-1}$  é devido às vibrações internas de estiramento  $\nu$ -(OH) (“stretching”) associadas às pontes de hidrogênio presentes nesta estrutura. O pico a  $1045\text{ cm}^{-1}$  é atribuído às vibrações internas de estiramento  $\nu_3$  (“assymetric stretching”) do grupo  $\text{PO}_4^{-3}$ . Já os fortes picos a

590 e 510  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos respectivamente às vibrações de deformação angular  $\nu_2$  e  $\nu_4$  dos mesmos grupos  $\text{PO}_4^{-3}$  (“bending”). Por fim, o forte pico a 2350  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à variação de  $\text{CO}_2$  na atmosfera do equipamento durante o ensaio do material, aparecendo na maioria dos espectros de absorção por IV de inorgânicos. A análise deste espectro mostra que todos os picos foram devidamente identificados dentro da faixa de valores de comprimentos de onda esperados para o fosfato de dihidrogênio amônia (ADP).

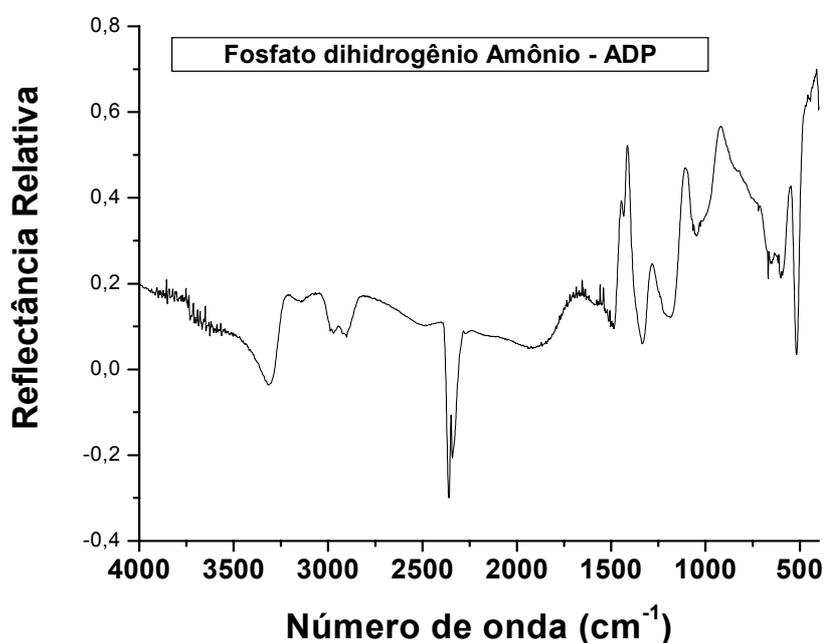
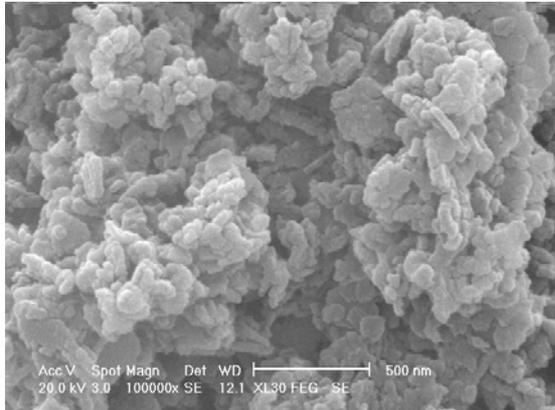


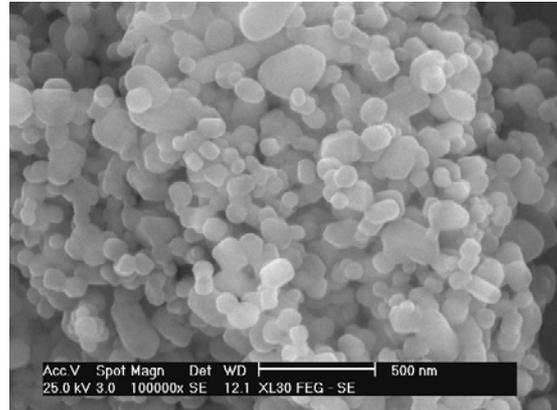
Figura 4.4 IV do fosfato de amônio empregado.

A Figura 4.5 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO empregados. Como era de se esperar, as maiores temperaturas de calcinação levaram a um aumento no tamanho médio das partículas. Ao contrário dos pós calcinados que possuem superfícies esféricas bem definidas, os pós sem calcinação (precipitados) possuem superfícies bastante irregulares. Esta irregularidade é uma das responsáveis por sua alta

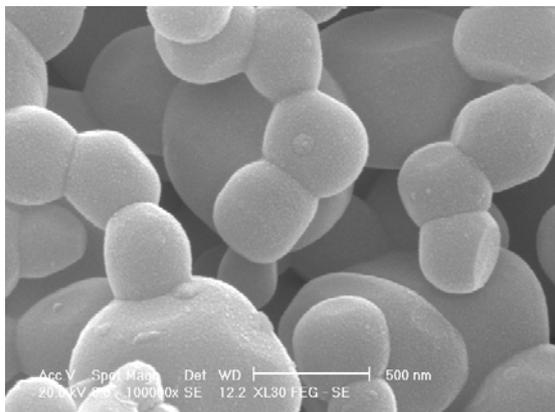
área superficial e pela adsorção de grandes quantidades de água na superfície destes pós.



a)



b)



c)

Figura 4.5 Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO: a) precipitado sem calcinação; b) calcinado à 900 °C/2h; c) calcinado à 1100 °C/2h (Aumento de 100.000 X).

A Figura 4.6 mostra os resultados de distribuição de tamanho de partículas para os pós de MgO empregados. O aumento da temperatura de calcinação levou ao aumento do tamanho médio das partículas. Comparando-se as Figuras 4.5 e 4.6, constata-se que a passagem dos pós em peneira malha 100 mesh, seguida de sua dispersão em ultra-som por três minutos, não foi capaz de destruir tanto os aglomerados quanto os agregados presentes nestes pós. Isso porque o tamanho médio das partículas verificado na Figura 4.5 é bem menor que o observado na Figura 4.6, principalmente para os pós precipitados e calcinados à 900 °C/2h.

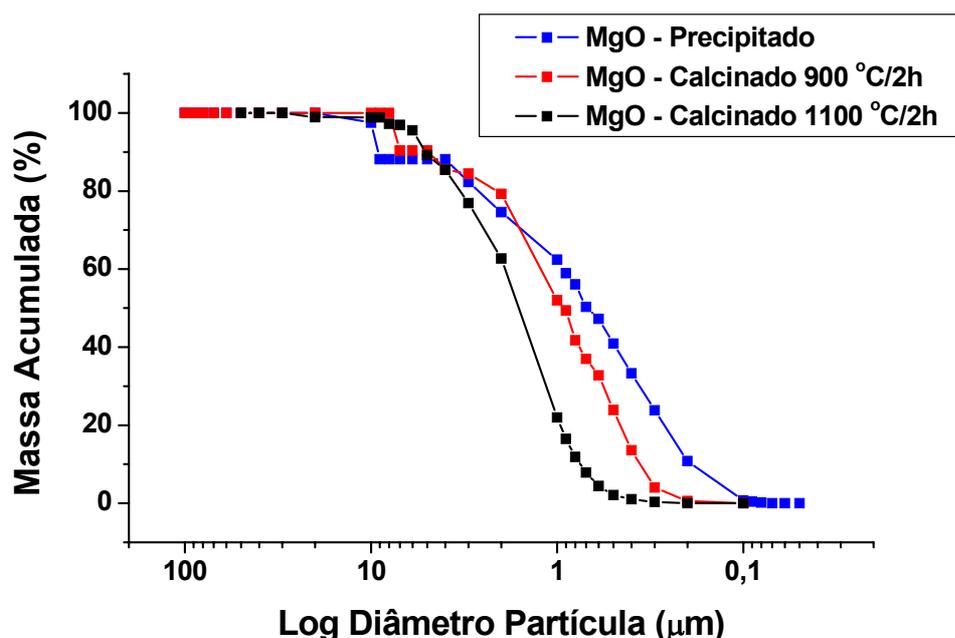


Figura 4.6 Distribuição de tamanho de partícula dos pós de MgO: precipitado sem calcinação; calcinado à 900 °C/2h e calcinado à 1100 °C/2h.

Pode-se também observar que o pó precipitado (sem calcinação) e o calcinado à 900 °C/2h apresentaram uma distribuição bimodal ao contrário do

calcinado à 1100 °C/2h que apresentou uma distribuição monomodal no tamanho das partículas. Tal fato é uma consequência da elevada área superficial dos pós precipitados e calcinados à 900 °C/2h, que possibilitou a fácil formação de grandes aglomerados, além é claro dos agregados presentes. Para o pó calcinado a 1100 °C, houve a formação predominante de agregados.

A Figura 4.7 mostra os resultados de porosimetria de Hg para os pós de MgO empregados.

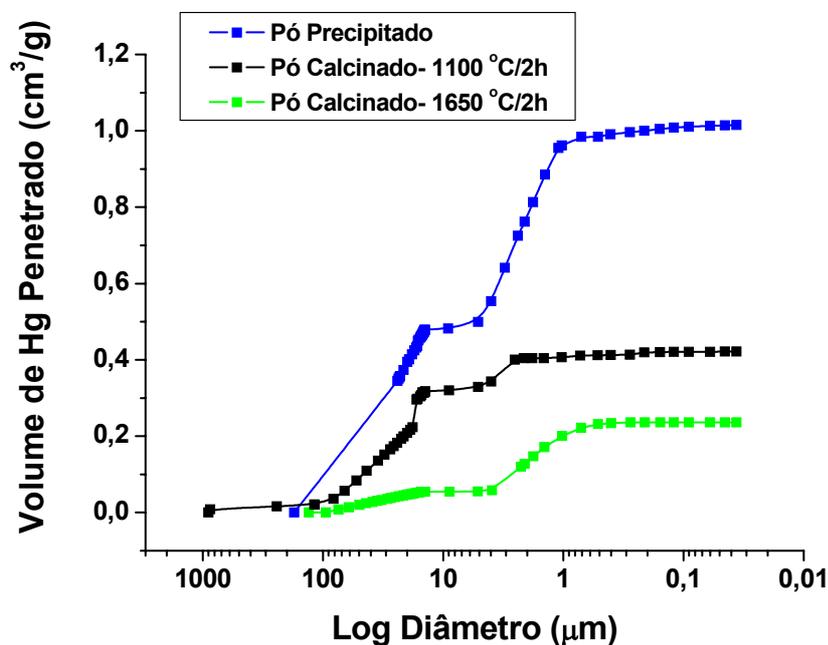


Figura 4.7 Porosimetria de Hg dos pós de MgO sob diferentes graus de calcinação.

Observa-se que independentemente da temperatura de calcinação há duas famílias de poros para os pós de MgO. A primeira, de maior tamanho, refere-se aos poros entre os diferentes aglomerados. A segunda família constitui os poros entre as partículas, dentro destes aglomerados ou agregados. Os poros entre as partículas, por possuírem menor número de coordenação que os de maior tamanho serão os primeiros a desaparecerem

durante os processos de calcinação. É por isso que os pós calcinados à 1100 °C/2h apresentaram menor volume de poros entre as partículas se comparado ao pó precipitado. Como era de se esperar, há também uma diminuição no volume dos poros de maior tamanho a medida em que se aumenta a temperatura de calcinação. Foi observado na Figura 4.6 que o aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da quantidade de aglomerados e uma diminuição no volume dos poros entre eles, como pode ser visto pela Figura 4.7. Curiosamente a calcinação à 1650 °C/2h levou a um aumento no volume destes poros. Tal fato está associado à mecanismos de crescimento de poros (“swelling”) que ocorrem a elevadas temperaturas em pós refratários de difícil calcinação, como é o óxido de magnésio.

Vale destacar que os aglomerados são os principais responsáveis pela baixa compactação dos pós. Esta é uma propriedade de suma importância, que afeta a densidade, a permeabilidade e a resistência mecânica dos cimentos. Ou seja, para se obter cimentos de alto desempenho a aglomeração deve ser evitada. A calcinação apesar de ser uma etapa que agrega custos ao processo tem a vantagem de levar a cimentos de melhor desempenho mecânico.

A Tabela 4.2 mostra os resultados de densidade real dos pós de MgO calcinados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.2 Densidade real dos pós de MgO preparados nas diferentes condições.

Tipo de MgO	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )
Precipitado	2,79
Calcinado (900 °C/2h)	3,34
Calcinado (950 °C/2h)	3,43
Calcinado (1000 °C/2h)	3,48
Calcinado (1100 °C/2h)	3,53

Pode-se observar que os pós de MgO calcinados a diferentes temperaturas apresentaram diferentes valores de densidade real, todos menores que o valor teórico do cristal de MgO. Além disso, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, mais próximos são esses valores do teórico tabelado, de 3,59 g/cm<sup>3</sup>.

Como já mencionado nos difratogramas de raios X da Figura 4.1, não foi detectada a presença de nenhuma fase secundária de menor densidade que pudesse justificar os baixos valores de densidade real observados. Por outro lado, sabe-se da dificuldade da técnica de difração de raios X na identificação de fases em baixas concentrações, que mesmo assim poderiam estar presentes. Baseado na análise química e informações disponíveis pelo fabricante do MgO, possíveis fases secundárias seriam o CaO (3,35 g/cm<sup>3</sup>) e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,27 g/cm<sup>3</sup>). Mesmo assim, estas fases numa certa concentração não seriam as responsáveis pelos baixos valores de densidade. Isso porque o CaO possui uma densidade próxima a do MgO e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma densidade bem maior que a desse óxido. Uma vez que o óxido de magnésio é uma fase com alta tendência a se hidratar, uma fase minoritária que provavelmente estaria presente seria o Mg(OH)<sub>2</sub>, de densidade teórica bem menor a do respectivo óxido, em torno de 2,36.g/cm<sup>3</sup>. Tal hipótese, contudo estaria descartada uma vez que nos pós de alta área superficial, sobretudo o precipitado, a quantidade de Mg(OH)<sub>2</sub> se presente seria facilmente detectada por seu respectivo difratograma de raios X. Fases orgânicas que se decompõem com o aumento da temperatura poderiam também ocasionar tal decréscimo de densidade. Contudo, tal hipótese é pouco provável, uma vez que não há a presença de MgCO<sub>3</sub> em sua composição e a calcinação em temperaturas acima 900 °C/2h seria mais que suficiente para a decomposição destas fases. Assim restam duas hipóteses que poderiam explicar os baixos valores de densidade teórica: a primeira advinda da presença de uma umidade residual (água adsorvida) na superfície das partículas de MgO, cuja umidade seria maior quanto maior a área superficial. A segunda hipótese seria devido a baixa cristalinidade dos pós-precipitados, e calcinados a baixas temperaturas, conforme pôde ser visto pela Figura 4.1.

A Tabela 4.3 mostra o resultado de densidade real do pó precipitado medido indiretamente por porosimetria de mercúrio. Por esta técnica os pós foram secos na presença de sílica gel à 150 °C e submetidos à vácuo antes de serem ensaiados. Pode-se observar que o valor obtido também se distancia bastante do teórico para o mesmo óxido. Acredita-se então que o baixo valor de densidade teórica dos pós-precipitados seja advindo da sua baixa cristalinidade. A elevação da temperatura de calcinação, ao aumentar a cristalinidade dos pós, aproxima os valores de densidade medido ao teórico do cristal de MgO.

Tabela 4.3 Densidade real dos pós de MgO preparados nas diferentes condições medida por porosimetria de Hg.

Tipo de MgO	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )
Precipitado	2,27

A Tabela 4.4 mostra os resultados de área superficial específica dos pós de MgO calcinados nas diferentes condições. Como já fora antes comentado, o aumento da temperatura de calcinação levou a um rápido decréscimo nos valores de área superficial específica.

Tabela 4.4 Área superficial específica dos pós de MgO preparados nas diferentes condições.

Tipo de MgO	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
Precipitado	46,02
Calcinado (900 °C/2h)	24,68
Calcinado (1100 °C/2h)	7,87

A Figura 4.8 mostra os resultados do teste que mede a variação no pH de uma solução ácida com 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (em massa), em função da adição de quantidades crescentes de  $\text{MgO}$ .

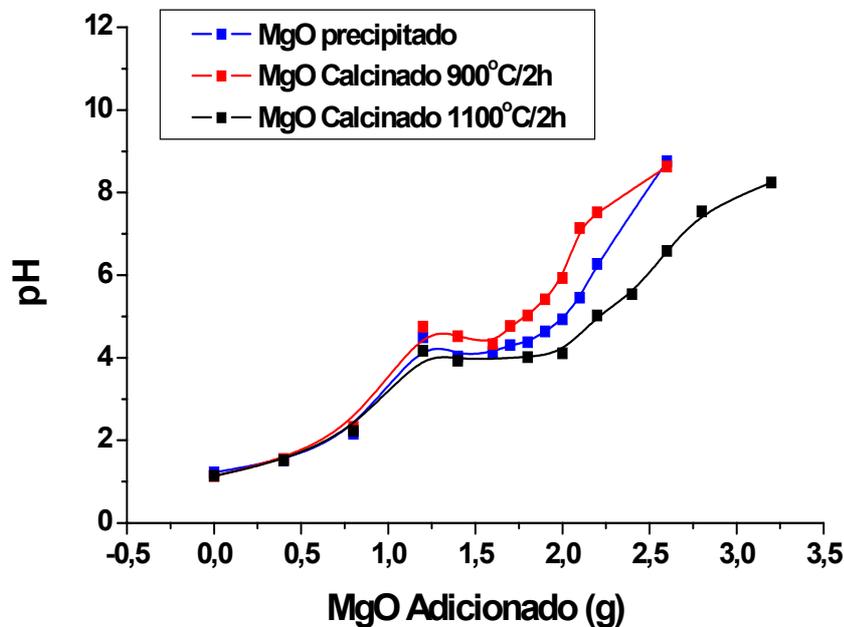


Figura 4.8 Curvas de pH em função da adição de  $\text{MgO}$  a uma solução ácida com 5% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Este método, nada mais é que uma medida indireta da solubilidade dos pós de  $\text{MgO}$  durante as reações de pega dos cimentos de fosfato de magnésio. Segundo Singh [16], quanto menor a solubilidade do  $\text{MgO}$  empregado, menor será a quantidade de íons  $\text{Mg}^{+2}$  disponíveis em solução para posterior complexação com os íons  $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{NH}_4^{+}$ , advindos do componente básico (ADP, por exemplo). Deste processo de complexação é que há a formação das fases hidratadas ao redor das partículas remanescentes de  $\text{MgO}$ , coincidindo assim com o início das reações de pega no cimento.

Pela Figura 4.8, observa-se que independentemente do grau de calcinação dos pós de  $\text{MgO}$ , a adição de pequenas quantidades deste óxido leva a valores iguais no pH. Na primeira parte da curva, todo o  $\text{MgO}$  adicionado é rapidamente complexado na forma de  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  (baseado nos estudos de

Péra e Soundée [10]) , o que ocasiona o aumento no pH em virtude da fácil neutralização dos íon  $H_3O^+$  desta solução. Contudo, na segunda parte das curvas (patamar), o MgO adicionado encontrará uma solução de menor acidez, tendo assim maiores dificuldades de solubilização. Desta forma, quanto mais solúvel for este MgO, menor será este patamar (maior facilidade de solubilização) e, por conseguinte mais rápido será o aumento do pH da solução em função da quantidade de MgO adicionado. Assim, tem-se que o pó calcinado à 1100 °C/2h possui menor solubilidade que o calcinado à 900 °C/2h e o seu respectivo precipitado. Como visto, em virtude da maior cristalinidade (Figura 4.1), maior tamanho médio das partículas (Figuras 4.5 e 4.6) e sua menor área superficial específica (Tabela 4.2).

Ou seja, com o intuito de se maximizar o tempo de pega dos cimentos de fosfato de magnésio, bastante baixo para esta classe de materiais, deve-se calcinar os pós de MgO para diminuir sua solubilidade. Foi comentado que a calcinação melhora também as propriedades de empacotamento desses cimentos, por levar a pós de MgO com menores quantidades de aglomerados.

Contudo, apesar destas vantagens, a calcinação agrega custos ao processamento dos cimentos de fosfato de magnésio. Meios de se diminuir a temperatura de calcinação do MgO, sem contudo comprometer o tempo de pega e as demais propriedades relevantes deste material é tarefa necessária para a diminuição dos custos deste material. Tal estudo até o momento não foi explorado pela literatura, onde o presente trabalho pretende preencher em parte esta lacuna. Outras formas de aumento do tempo de pega e controle microestrutural dos cimentos são também discutidos a seguir, com o estudo de algumas variáveis que influenciam nas propriedades de cimentos de fosfato de magnésio.

## 4.2 Efeito da relação $MgO/NH_3H_2PO_4$ nas Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio

A Figura 4.9 mostra os difratogramas de raios X de cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de  $MgO$  calcinados à  $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ , com diferentes proporções em massa de  $MgO/NH_3H_2PO_4$  (ADP).

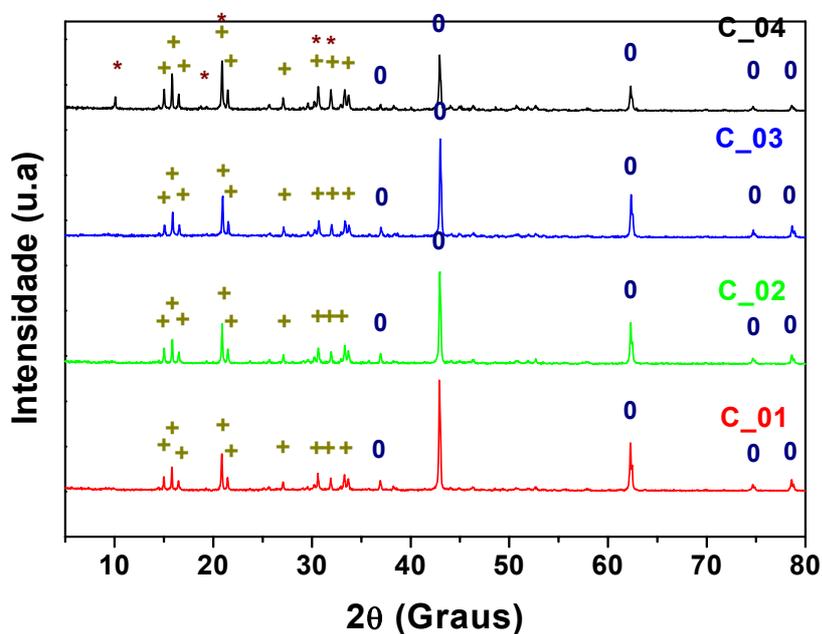


Figura 4.9 Difratogramas de raios X dos cimentos com base na Tabela 3.2, preparados a partir de pós de  $MgO$  calcinados à  $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ . Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

Pode-se observar que independentemente da composição, as duas fases principais encontradas nos difratogramas dos cimentos de fosfato de magnésio são: o óxido de magnésio ( $MgO$ ) e a fase  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , também chamada de struvita. Não foi detectado qualquer pico referente ao fosfato de amônio (ADP) não reagido, sendo esta matéria prima completamente

solubilizada em solução aquosa na presença dos demais constituintes do cimento. Nas composições com menor relação  $\text{MgO}/\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$  (C\_03 e C\_04), houve também o aparecimento da fase  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (dittmarita), cuja concentração aumentou a medida em que se adicionou maiores quantidades de ADP. A literatura [3] reporta que a dittmarita é uma fase intermediária a struvita, formada em amostras com baixos tempos de pega, onde a struvita não encontrou tempo suficiente para ser completamente formada antes do endurecimento do cimento.

Da análise de intensidade dos picos de difração, observa-se também que as composições C\_03 e C\_04 apresentaram maiores concentrações de fases hidratadas se comparadas às duas primeiras composições. Para a formação destas fases é necessária a disponibilidade tanto de fosfatos quanto de óxido de magnésio. A Figura 4.9 mostra que mesmo para a composição C\_04 ainda há MgO disponível para ser solubilizado. Isso explica o porquê das composições C\_03 e C\_04 apresentarem maiores quantidades de fases hidratadas. Essa quantidade é ainda maior para a composição C\_S (Figura 4.10), cuja relação  $\text{MgO}/\text{ADP}$  é bem menor que às das composições apresentadas na Figura 4.9. A concentração de dittmarita na composição C\_S é maior também que nas demais composições.

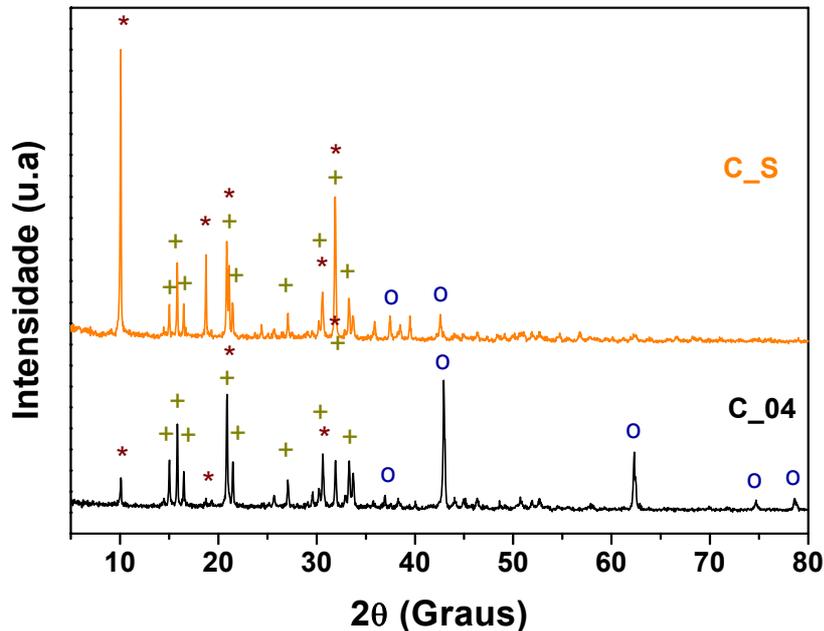


Figura 4.10 Difratomogramas de raios X das composições C\_04 e C\_S, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

Na Figura 4.11, o emprego de pós de MgO calcinados a uma menor temperatura (900 °C/2h) na preparação de cimentos de fosfato de magnésio levou a um aumento na intensidade dos picos de dittmarita. Ou seja, o decréscimo da temperatura de calcinação estaria favorecendo também a formação desta fase hidratada em detrimento a struvita. Tal fato estaria associado ao menor tempo disponível para as reações de hidratação e desenvolvimento microestrutural em cimentos que empregam MgO calcinados a menores temperaturas (menor tempo de pega), estando de acordo com os resultados de Sarkar [3]. Como já mencionado, nestas condições não havia tempo suficiente para a formação completa de struvita o que aumentou assim a concentração de dittmarita.

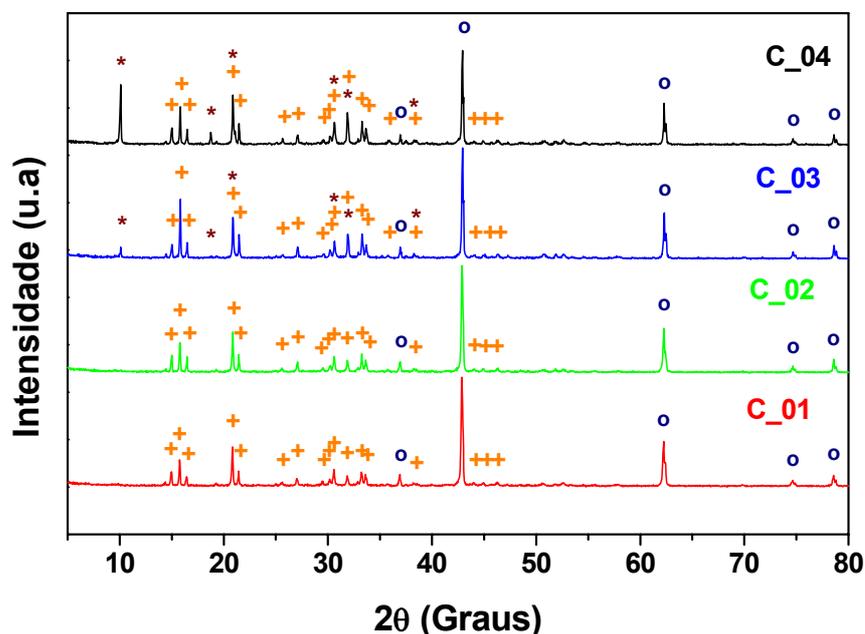


Figura 4.11 Difratomogramas de raios X das composições com base na Tabela 3.2, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

Já para a C\_01 e C\_02, a temperatura de calcinação parece não ter influenciado tanto na formação das fases hidratadas, muito provavelmente devido à falta de ADP em quantidade suficiente para as reações de hidratação do cimento. Na Figura 4.12 pode ser verificado que não há grandes diferenças nos difratogramas de raios X para os cimentos da composição C\_01 preparados a partir de pós de MgO calcinados a diferentes temperaturas. Para estas composições, dada a baixa concentração de ADP, este é prontamente complexado pelos íons  $Mg^{+2}$  presentes em solução, independentemente do grau de calcinação do MgO. Com o passar do tempo e não havendo mais íons provenientes da solubilização do ADP ainda disponíveis, não há a formação de novas fases hidratadas, conforme pode ser visto na Figura 4.13. O mesmo comportamento também se aplica para a composição C\_02.

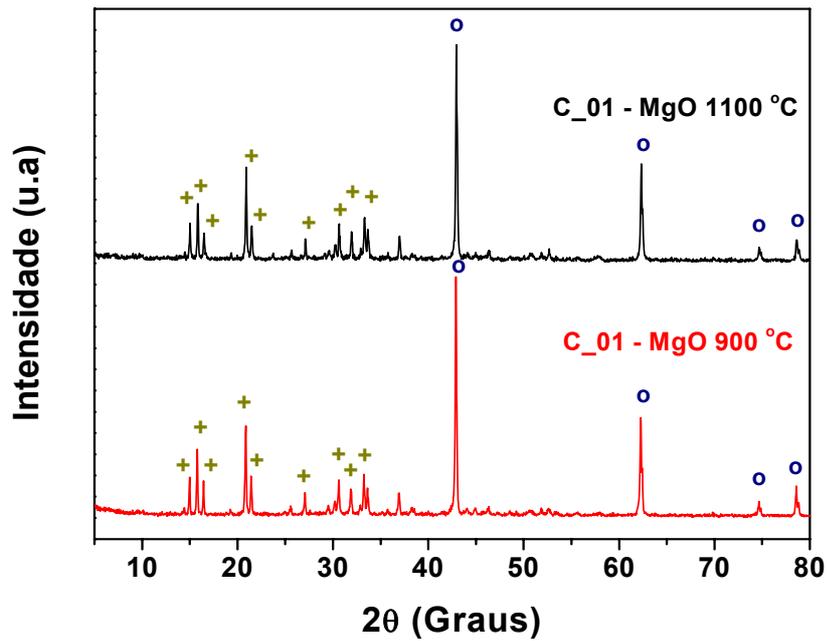


Figura 4.12 Difratoogramas de raios X da composição C\_01, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e 900 °C/2h Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

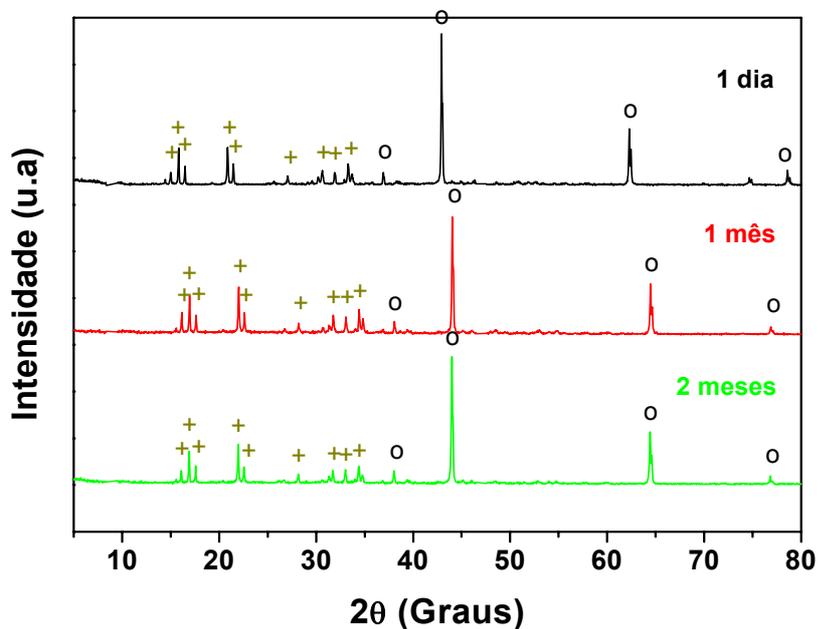


Figura 4.13 Difratoogramas de raios X dos cimentos da composição C\_01, preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e com diferentes idades. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

Contudo, para a composição C\_03 e principalmente para a composição C\_04 ocorreu o contrário, como pode ser visto pela Figura 4.14, pois verifica-se que a intensidade dos picos de difração referentes ao MgO e a ditmarita diminuem com o passar do tempo.

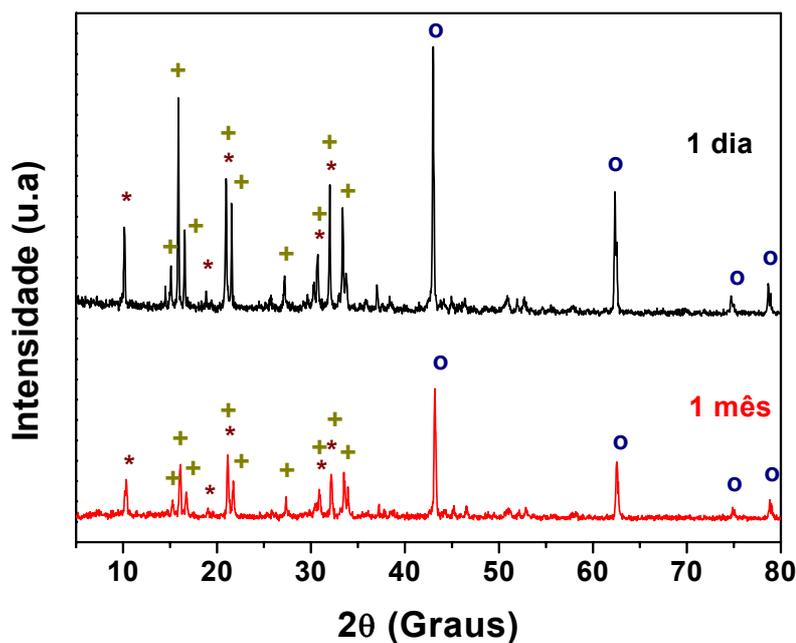


Figura 4.14 Difratomogramas de raios X dos cimentos da composição C\_04, preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e com diferentes idades. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - ditmarita.

A diminuição da intensidade dos picos de ditmarita estaria associada à diminuição da concentração desta fase. Tal comportamento já era esperado, pois a ditmarita é uma fase termodinamicamente pouco estável e que tende a se transformar em struvita com o passar do tempo. No caso do MgO, poderia haver ainda neste cimento a presença de água e de subprodutos (íons fosfato e amônia) da solubilização do ADP ainda não reagidos, dada a elevada concentração de fosfato presente nesta composição. A diminuição da concentração do MgO com o passar do tempo estaria então ligada ao consumo

deste óxido e à formação de novas fases hidratadas, especificamente de struvita. Tal comportamento está de acordo com o proposto por Sarkar [3]. Este autor verificou que em composições com elevadas concentrações de MgO, havia falta de íons  $\text{NH}_4^+$  disponíveis para a formação de novas fases hidratadas. Isso devido a baixa quantidade de ADP adicionada e a alta perda de amônia liberada durante as reações de pega deste cimento em amostras com baixo tempo de pega.

A Figura 4.15 mostra os resultados de espectroscopia de infravermelho (IV) dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Este ensaio foi feito na parte inferior dos cimentos, com 28 dias de idade. Como parâmetro de comparação foi incluído também o espectro de IV do fosfato de amônio.

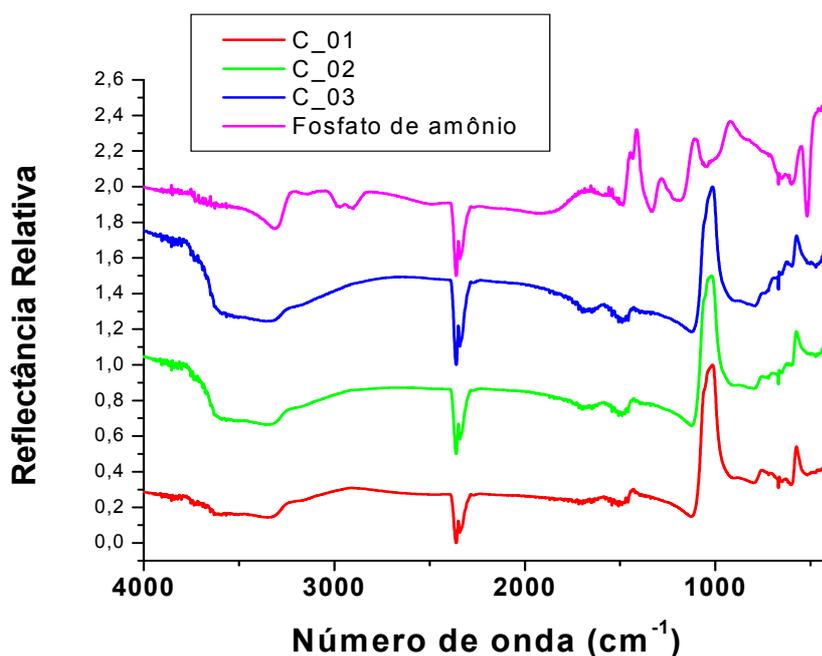


Figura 4.15 IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C (idade de 28 dias).

Para estes cimentos, na região entre  $3650$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$  há uma soma das vibrações internas de estiramento das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  do cimento (“ $\nu_1$  - $\nu_3$  – H-OH stretching”) com às vibrações internas de estiramento (“stretching”)  $\nu_1$  e  $\nu_3$  dos seus grupos  $\text{NH}_4^+$  (menor comprimento de onda), estas últimas também presentes no fosfato de amônio. Além disso, há o aparecimento de uma banda em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de deformação  $\nu_2$  das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , além das vibrações  $\nu_2$  associadas aos grupos  $\text{NH}_4^+$ . Observa-se que todos estes picos tornam-se cada vez mais nítidos à medida que se aumenta a quantidade de ADP no cimento, sendo um indicativo da formação das fases hidratadas. Como já esperado, o pico a  $1485\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de deformação angular  $\nu_4$  dos grupos  $\text{NH}_4^+$  é mais evidente nos espectros dos cimentos com maiores concentrações de ADP. Nota-se também que há uma sobreposição dos picos a  $1175$  e  $1045\text{ cm}^{-1}$ , na forma de uma banda bastante larga no espectro destes cimentos, atribuídos respectivamente as vibrações de deformação angular no plano  $\delta$  (P-OH) dos grupos fosfatos e às vibrações internas de estiramento  $\nu_3$  dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$ . Por fim, além dos picos a  $590$  e  $510\text{ cm}^{-1}$  associados às vibrações de deformação angular  $\nu_2$  e  $\nu_4$  dos mesmos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  (“bending”), há o aparecimento de uma forte banda entre  $900$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  que é devido a sobreposição dos picos referentes às ligações amônio-água (de maior comprimento de onda) e as de deformação das moléculas de água presentes na estrutura.

A Figura 4.16 mostra os espectros de IV, só que na superfície destas mesmas amostras. Nota-se uma forte diferença entre estes espectros e os da Figura 4.15. A explicação para isto reside no fato de que nos cimentos de fosfato de magnésio há uma grande quantidade de agregados de  $\text{MgO}$  que se solubilizam. Se este cimento não é adequadamente misturado antes das reações de pega, estes agregados tendem a se sedimentar, deixando a parte superior do cimento rica em íons fosfato e amônia. O processo de exudação (sedimentação) é ainda maior para as amostras com menor quantidade de  $\text{MgO}$ . Isso porque quanto menor a concentração deste óxido, para uma mesma quantidade de água adicionada, menor é a viscosidade da pasta de cimento, o

que intensifica assim o processo de sedimentação. Basta recordar que sobre as partículas de MgO é adsorvida uma grande quantidade de água, cuja concentração é menor quanto menor for a área superficial do MgO. Isso explica o porquê das composições com maiores concentrações de ADP (C\_02 e C\_03) apresentarem forte sedimentação, com seus espectros de IV próximos ao do fosfato de amônio.

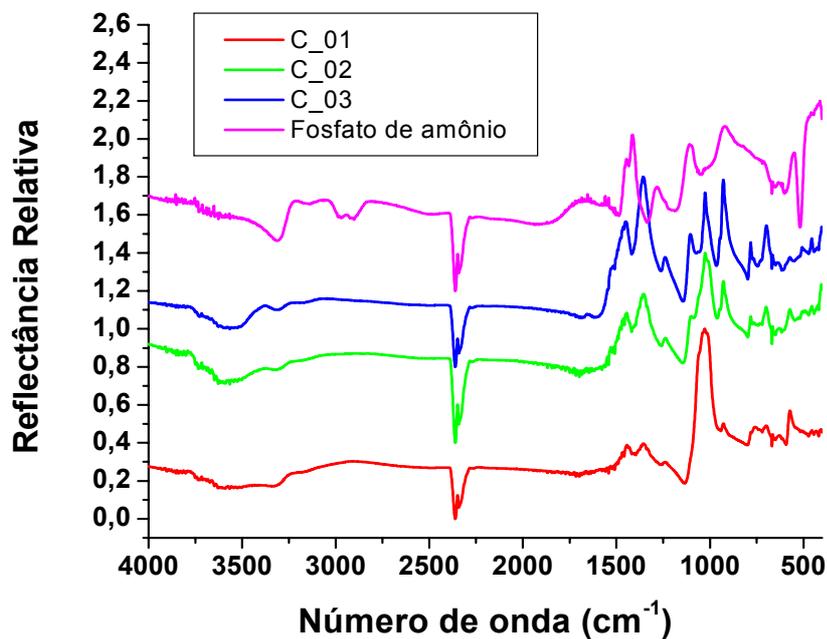


Figura 4.16 IV da superfície dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C (idade de 28 dias).

Desta forma, o processo de mistura e homogeneização é benéfico por duas razões. Primeiro porque dificulta a formação de aglomerados de MgO, além de evitar a estratificação dos agregados presentes no cimento. Segundo porque irá favorecer a formação de novas fases hidratadas e o maior consumo do MgO, conforme verificado por Wagh et al [6].

A Figura 4.17 mostra os resultados de densidade aparente dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO calcinados à 900 °C/2h.

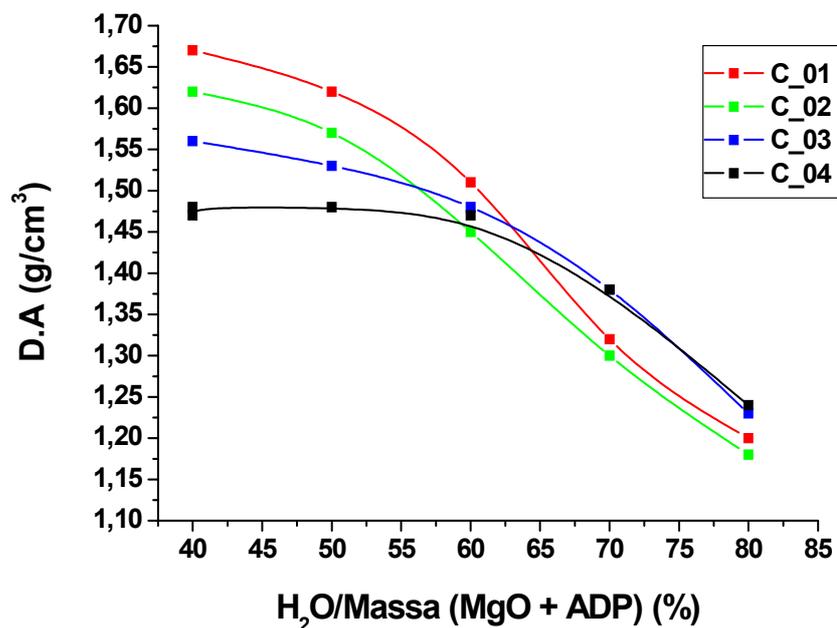


Figura 4.17 Densidade aparente das diferentes composições com base na Tabela 3.2, preparadas a partir de pós-calcinados à 900 °C/2h.

Como pôde ser visto pela Figura 4.9, o aumento na concentração de ADP favoreceu um aumento na concentração das fases hidratadas, que para serem formadas consumiam grande parte da água de mistura. Isso explica o porquê das composições C\_04 e C\_03 terem seus valores de densidade aparente pouco alterados até teores de água em torno de 60%. Aumentos sucessivos na concentração de água acabam por torná-la predominantemente livre, gerando poros que diminuíram a densidade aparente destes cimentos. É por isso que todas as composições apresentaram decréscimos na densidade aparente com o aumento da quantidade de água de mistura. Nas composições C\_01 e C\_02 este decréscimo já ocorria com baixos teores de água de mistura, pelo fato de haver pouco ADP para ser consumido nestas composições.

Vale destacar que para baixos teores de água, as composições com menores concentrações de MgO e maiores concentrações de fases hidratadas (C\_04 e C\_03) são as de menor densidade aparente. Ao contrario do que

poderia se imaginar, as fases hidratadas parecem então ter pouco efeito na densificação dos cimentos de fosfato de magnésio. Senão essas composições seriam as de maior densidade aparente. Assim, o mecanismo de densificação parece estar muito mais associado ao empacotamento das partículas de MgO que pela geração de uma maior quantidade das fases hidratadas ao redor dessas partículas. Em outras palavras, as fases hidratadas possuiriam pior empacotamento se comparadas ao obtido pelas partículas de MgO. Tal fato só vem a reforçar a importância de se controlar as características dos pós de MgO, em especial no que tange à distribuição de tamanho de suas partículas e os valores de sua área superficial específica. Como visto, o empacotamento dos pós de MgO é prejudicado ao se empregar pós de alta área superficial com forte presença de aglomeração.

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram os resultados de porosimetria de mercúrio destas amostras, preparadas a partir dos pós-calcinados à 900 °C/2h e 1100 °C/2h. Observa-se pela Figura 4.18 que as composições apresentam distribuições bastante similares nos tamanhos dos seus poros. A Figura 4.18 mostra também que o volume de Hg penetrado é relativamente o mesmo para todas as composições, em concordância com os resultados da Figura 4.17, para teores de água de 60%.

Vale ainda destacar as curvas da Figura 4.19 estão deslocadas para a esquerda, onde o aumento da temperatura de calcinação ocasionou um aumento no diâmetro médio de poros. Tal comportamento é uma consequência da menor área superficial do MgO calcinado à 1100 °C, o que levou a uma maior quantidade de água livre que não foi empregada nos processos de hidratação do cimento, se alojando ao redor das partículas de MgO remanescentes. Esta água ao ser posteriormente evaporada (após a pega do cimento), deixa poros de elevado tamanho médio neste material. Há ainda poros de maior tamanho que estes, acima de 30  $\mu\text{m}$ , presentes somente nas amostras de cimentos preparadas a partir de pós de MgO calcinadas à 900 °C. Tais poros estão associados aos processos de mistura e homogeneização, onde quanto menor a temperatura de calcinação do MgO, maior é a sua área superficial específica e maior a dificuldade em se misturar o cimento.

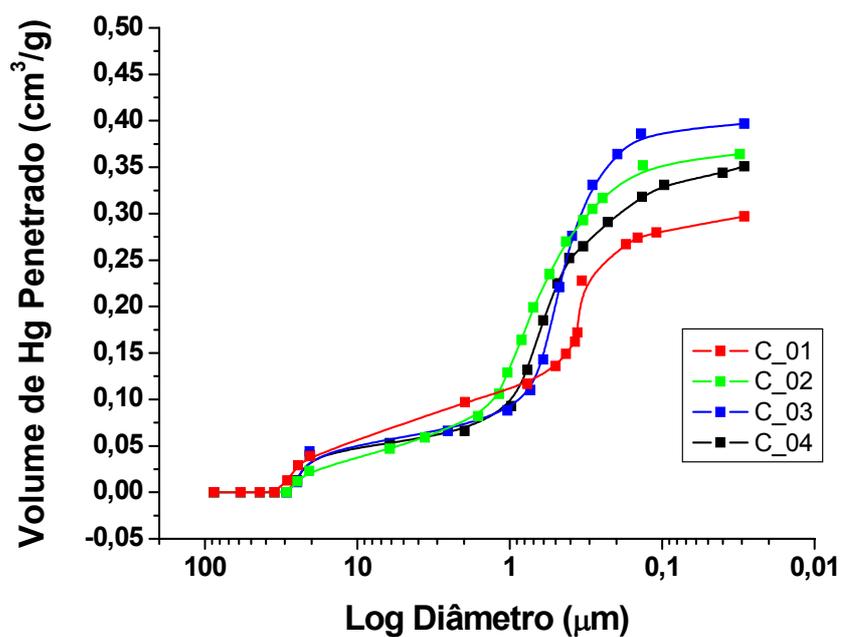


Figura 4.18 Porosimetria de mercúrio das amostras de cimento com base na Tabela 3.2 e preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Concentração de água de mistura de 60%.

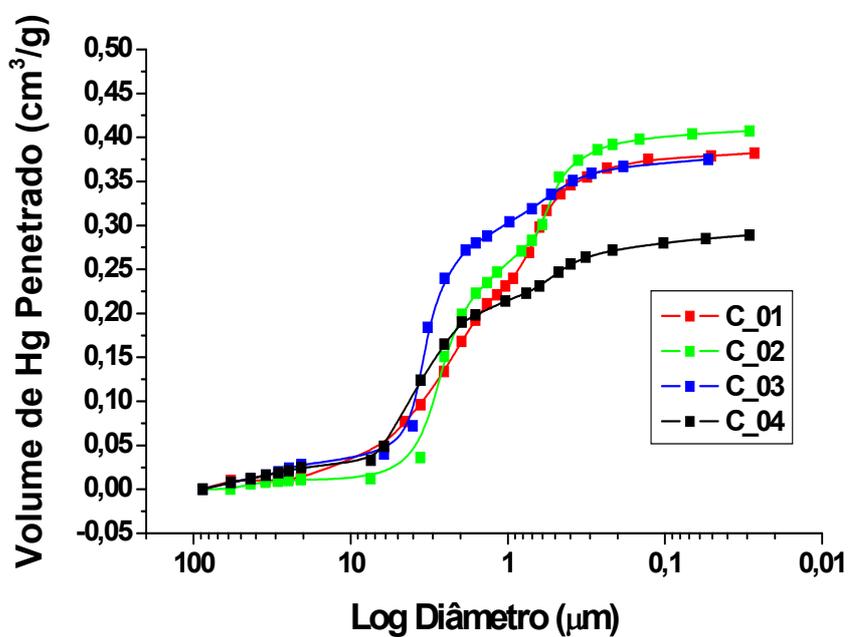


Figura 4.19 Porosimetria de mercúrio das amostras de cimento com base na Tabela 3.2 e preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Concentração de água de mistura de 60%.

Comparando-se ainda as Figuras 4.18 e 4.19, observa-se que as composições C\_01 e C\_02, de menor volume de poros na Figura 4.18, passam a ser as de maior volume de poros na Figura 4.19. A explicação para isto reside no fato de que há nestes cimentos uma baixa concentração de ADP disponível para a formação de fases hidratadas. Ao se diminuir a área superficial dos pós de MgO, o excesso de água nestes cimentos é muito maior que nas composições C\_03 e C\_04. Isso porque menor é a quantidade de água sendo consumida para a formação das fases hidratadas.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram respectivamente as medidas de tempo de reação versus temperatura destas composições, obtidas indiretamente por pirometria. Estudos de Hall et al [9] mostraram que o tempo de pega em cimentos de fosfato de magnésio pode ser indiretamente determinado por ensaios de calorimetria. Isso porque a formação das fases hidratadas ao ser uma reação exotérmica, a medida da taxa de evolução de calor ou a variação de temperatura durante o tempo resulta em dados indiretos para a obtenção de valores comparativos de tempo de pega. Isso porque existe uma relação direta entre os resultados obtidos por calorimetria e os pelo padrão de medida do tempo de pega (Vicat). Assim, foi observado por Hall et al [9] que o tempo de pega coincide com o tempo onde ocorre a rápida liberação de calor de uma amostra de cimento em um ensaio de DSC. Se medido então por um pirômetro de infravermelho, seria o tempo onde ocorre o rápido aumento da temperatura na superfície do cimento, logo após o ponto de inflexão das curvas das Figuras 4.20 e 4.21.

Observa-se também que as composições de maior relação MgO/ADP são as que apresentam menores temperaturas finais durante a pega. Isso devido à menor concentração das suas fases hidratadas em comparação com formadas nas composições com menor relação entre MgO/ADP (Figuras 4.9 e 4.11).

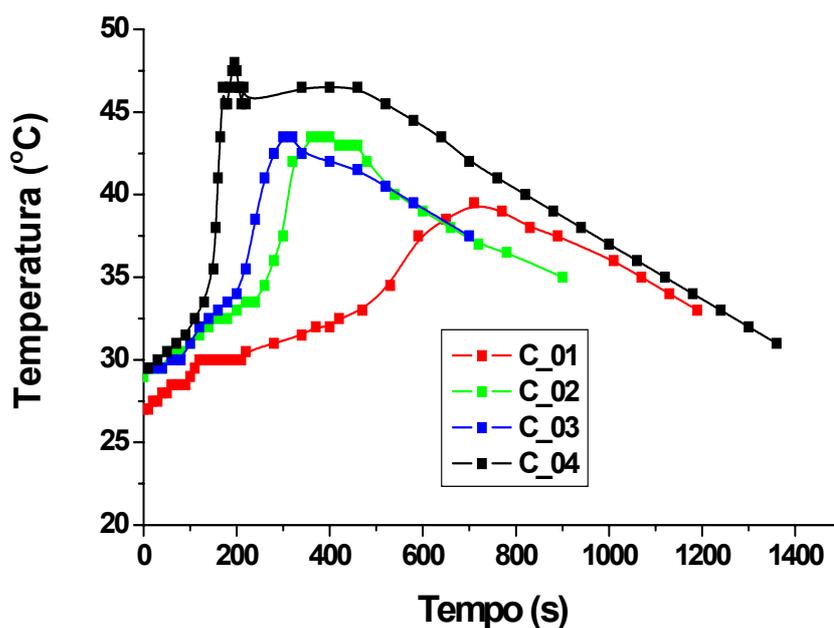


Figura 4.20 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação durante a pega das composições com base na Tabela 3.2. Para amostras com pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e com relação ácido bórico/MgO = 15%.

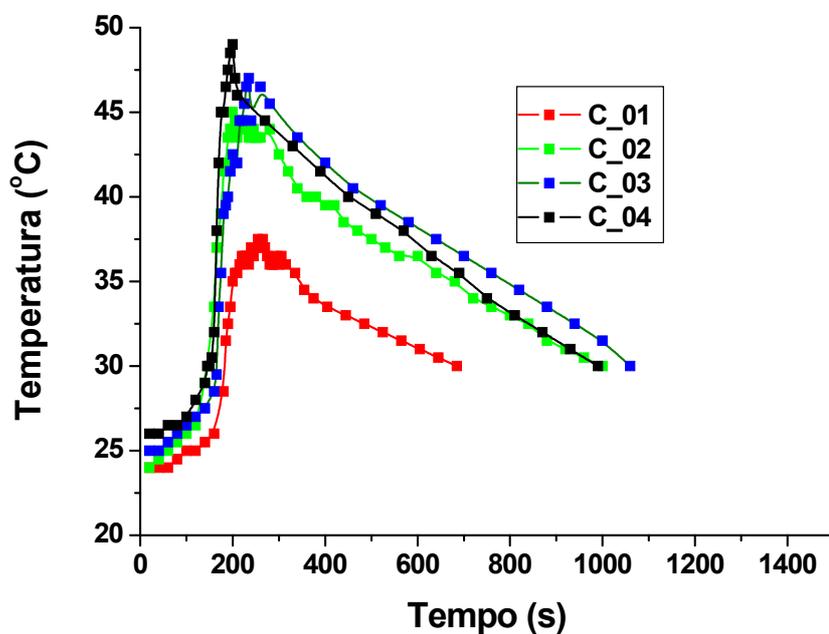


Figura 4.21 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação durante a pega das composições com base na Tabela 3.2. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com relação ácido bórico/MgO = 15%.

Como era esperado e independentemente da composição, o uso de pós de MgO calcinados a maiores temperaturas (1100 °C/2h) levou a um deslocamento das curvas para a direita. Isso se reflete no aumento do tempo de pega destes cimentos. Tal fato é uma consequência da menor área superficial destes pós (Tabela 4.4), que dada a sua menor solubilidade (Figura 4.8) possui uma menor cinética de formação das fases hidratadas (o calor é liberado mais lentamente).

Além disso, o aumento do tempo de reação (pega) se deu de forma mais acentuada para as composições de maior relação MgO/NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (C\_01). Segundo Yang et al [21], tal comportamento não poderia ocorrer, uma vez que o tempo de pega dos cimentos de fosfato de magnésio está diretamente relacionado à relação entre a quantidade de ácido bórico e a de MgO. Ou seja, independentemente da composição (ex: C\_01 ou C\_04), com todas as demais variáveis mantidas constantes (volume de água e área superficial específica dos pós de MgO, por exemplo), duas ou mais formulações apresentarão o mesmo tempo de pega se possuírem iguais valores desta relação (Ácido Bórico/MgO). Tal fato advém do tipo de ação que o ácido bórico possui, sobre as partículas de MgO e não sobre o ADP. Este serve como um “coating” das partículas de MgO, retardando a sua solubilização, a formação das fases hidratadas e por conseguinte a pega do cimento.

Para as amostras de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h (Figura 4.21), tal comportamento se reproduziu, com as curvas muito próximas uma das outras. O mesmo não ocorreu para as amostras de pós-calcinados à 1100 °C/2h (Figura 4.19). Isso pode ser consequência de um provável excesso de retardantes para os cimentos com pós calcinados à 1100 °C/2h. Como visto, o aumento da temperatura de calcinação contribuiu para o decréscimo da área superficial específica, onde menor seria a quantidade de retardante necessária para fazer tal papel de “coating” sobre as partículas de MgO. Contudo, para se manter a mesma relação entre ácido bórico e MgO, foi adicionado para a composição C\_01 uma maior concentração de retardantes que na C\_04, que estando em excesso seria o responsável pela maior distância entre as curvas da Figura 4.20.

Comparando-se assim as curvas da Figura 4.21 e 4.22 (relação ácido bórico/MgO = 40%), observa-se que a adição de maiores quantidades de retardantes distanciou ainda mais as curvas uma das outras, levando a um comportamento similar ao ocorrido para os pós calcinados à 1100 °C/2h (Figura 4.20). Ou seja, esta mudança na posição das curvas só vem a ratificar o efeito que o excesso de retardantes causa na modificação do mecanismo proposto por Yang et al [21].

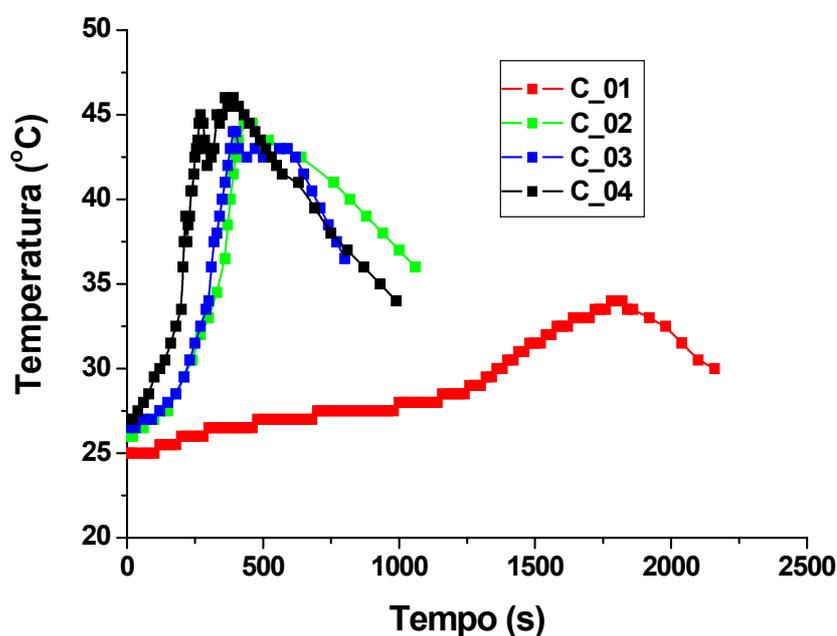
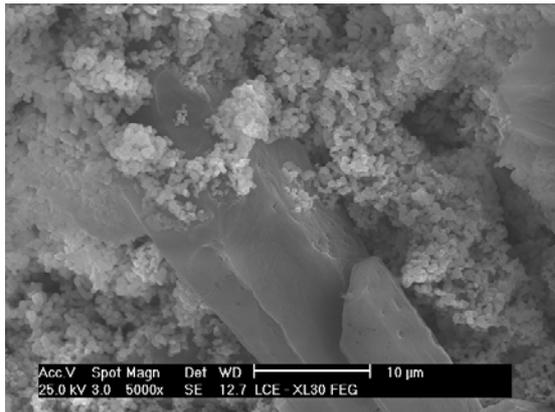
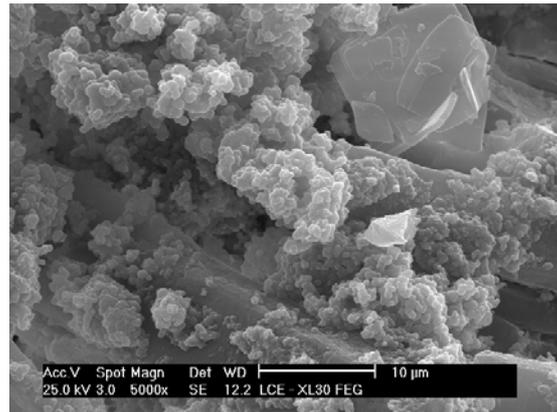


Figura 4.22 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação durante a pega das composições com base na Tabela 3.2. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com relação ácido bórico/MgO = 40%.

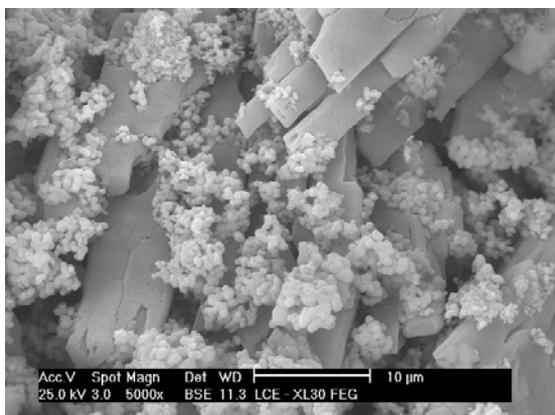
A Figura 4.23 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura das diferentes composições, preparadas a partir dos pós-calcinados à 1100 °C/2h.



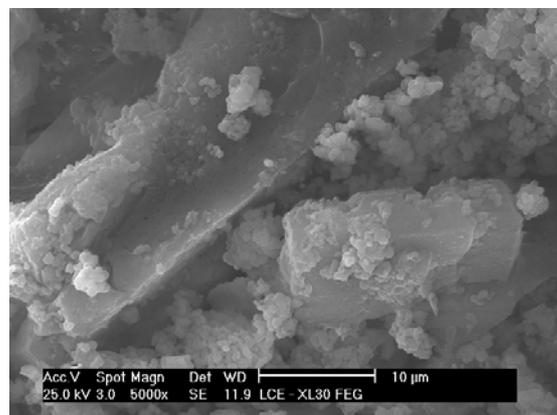
a)



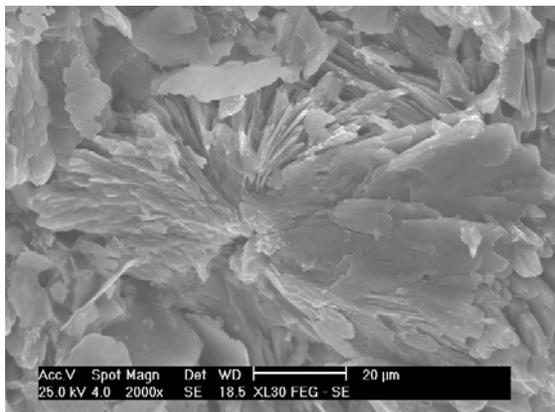
b)



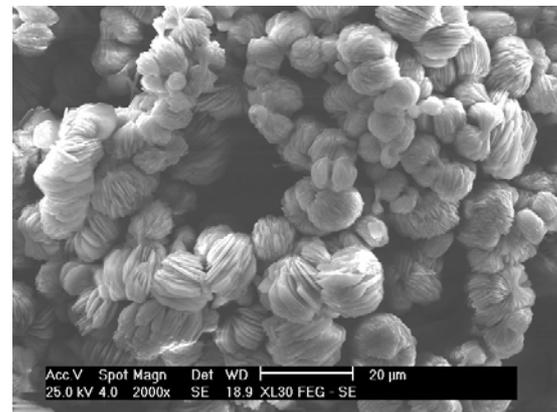
c)



d)



e)



..f)

Figura 4.23 Microscopia eletrônica de varredura das diferentes composições estudadas, com base na Tabela 3.2 , preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. a) C\_01; b) C\_02; c) C\_03; d) C\_04; e) struvita na C\_S; f) dittmarita na C\_04.

Observa-se que independentemente da composição, a microestrutura dos cimentos de fosfato de magnésio é formada por partículas de MgO dispersas ao redor de cristais aciculares de struvita. Nota-se que os cristais de struvita possuem tamanhos muito maiores que os agregados de MgO. Estes cristais estão arrançados em diferentes orientações, não estando devidamente empacotados e afastando os agregados de MgO. Isto mostra o porquê das fases hidratadas comprometerem o empacotamento dos cimentos de fosfato de magnésio. Nas composições C\_03 e C\_04 nota-se ainda a presença da dittmarita, cujo processo de cristalização não ocorreu na forma de agulhas.

Da análise dessas micrografias, observa-se ainda que a família de poros entre 4 e 1  $\mu\text{m}$  observados pelas curvas de porosimetria de Hg da Figura 4.14 é formada por poros entre os agregados de MgO e os cristais de struvita. Seu tamanho como visto está relacionado tanto ao excesso de água de mistura quanto ao baixo empacotamento dos cristais de struvita. A família de poros de menor tamanho, entre 0,7 e 0,4  $\mu\text{m}$  é formada por poros localizados dentro dos aglomerados e agregados das partículas de MgO.

Há também diferenças na geometria dos cristais de struvita da composição C\_S com relação às demais até o momento estudadas. Pelos difratogramas de raios-X da Figura 4.10 foram detectadas mudanças na intensidade dos picos de difração das fases hidratadas, sem a presença de qualquer fase hidratada adicional além da struvita e da dittmarita. Sabe-se que na C\_S há uma maior quantidade destas duas fases, mas pelos resultados da Figura 4.10 fica difícil afirmar até que ponto essas diferenças são associadas também à cristalinidade. A Figura 4.24 mostra que diferenças na cristalinidade existem e podem ser detectadas pelos espectros de IV. Na composição C\_S, o pico a  $1195\text{ cm}^{-1}$  referente as vibrações de deformação angular no plano  $\delta$  (P-OH) dos grupos fosfato, além das vibrações de deformação angular  $\nu_4$  dos grupos amônia são muito mais evidentes que os da composição C\_04.

Sob o ponto de vista de densificação, a C\_S apresentou baixíssima densidade ( $0,98\text{ g/cm}^3$ ) aparente e elevada absorção de água (42,88 %), se comparada às demais composições. Por exemplo, o cimento da composição C\_04, preparado a partir de pós de MgO calcinados à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentou

absorção de água de 6,57 % e densidade aparente de 1,52 g/cm<sup>3</sup>. Vale destacar que não foi possível determinar a curva de distribuição de tamanhos de poros da composição C\_S, dada à baixa resistência mecânica deste cimento. Morelli [19] em seus estudos com cimentos de fosfato de magnésio observou que a medida em que se aumentava a concentração de MgO de suas composições, aumentava-se também a resistência mecânica a compressão desses cimentos. Atribuiu tal comportamento às partículas remanescentes de MgO que desempenhavam um papel de sustentação (“esqueleto”) da estrutura formada, algo similar ao desempenhado pela sílica em um triaxial cerâmico. Isto explica o porquê do cimento da composição C\_S apresentar baixa resistência mecânica. A alta absorção de água e a baixa densidade aparente são uma decorrência do excesso de fases hidratadas de difícil compactação.

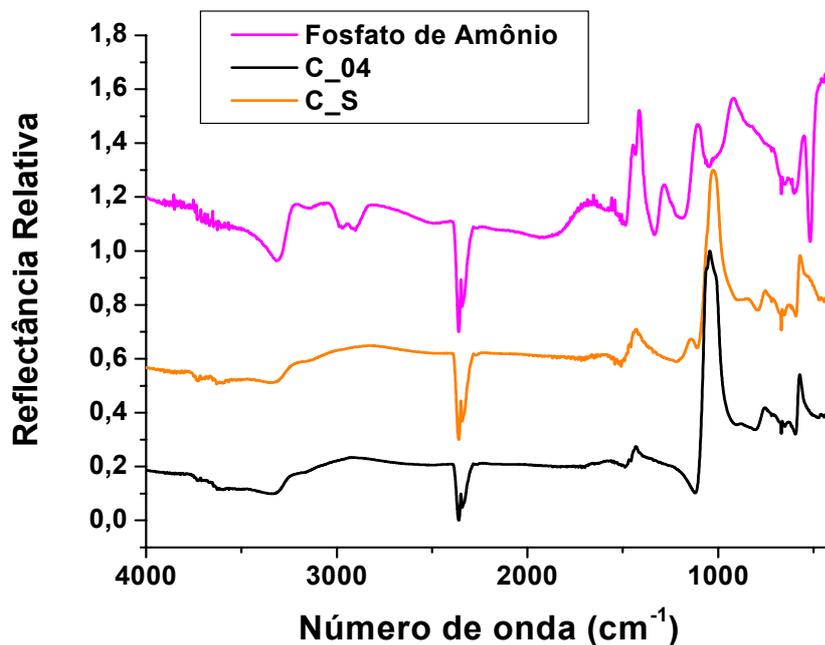


Figura 4.24 IV das composições C\_04 e C\_S, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C. Com 60% de H<sub>2</sub>O de mistura e 15% de retardantes (sobre a massa de MgO).

Desta forma, o uso de composições com elevadas concentrações de ADP, como é o caso da composição C\_S, não se mostra atrativo em se tratando de cimentos de fosfato de magnésio. Se assim fosse, haveria a possibilidade da diminuição dos custos deste cimento, pois estaria se empregando uma formulação com menor concentração de MgO, matéria prima que necessita ser calcinada. Tal fato só vem a reforçar a necessidade de se otimizar as propriedades deste cimento, maximizando o seu tempo de pega e diminuindo a temperatura de calcinação do MgO empregado.

Da mesma forma como no estudo da relação entre MgO/ADP, a concentração de água de mistura é uma outra variável de forte impacto nas propriedades de qualquer cimento, devendo também ser ajustada para os cimentos de fosfato de magnésio.

### 4.3 Efeito da Concentração de Água nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os resultados de difração de raios X das composições C\_01 e C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de água. Curiosamente, a água em maior ou menor porcentagem aparentemente pouco modificou as curvas de difração da composição C\_01, ao contrário do que ocorreu para a composição C\_04. Tal comportamento poderia ser uma consequência do excesso de água disponível para a formação das fases hidratadas. Nesta composição, dada a baixa quantidade de ADP presente, não haveria dificuldades em sua solubilização, mesmo a água estando em baixas concentrações, em torno de 40%. Neste caso, todo o ADP seria consumido prontamente para a formação de fases hidratadas. O aumento do teor de água não levaria assim a solubilização adicional do ADP, e nem a formação de mais fases hidratadas, contribuindo apenas para o aumento da porosidade do cimento.

Para a composição C\_04 (Figura 4.26), quanto menor a porcentagem de água presente, maior a concentração de dittmarita. Esta fase hidratada já havia sido detectada nas composições com elevadas concentrações de ADP (C\_03 e C\_04), sobretudo se empregado pós de MgO calcinados a baixas temperaturas (900 °C). Nestas condições não havia tempo suficiente para a formação total de struvita, dado o baixo tempo de pega dos cimentos. A Figura 4.26 sugere que a dittmarita surge também quando há pouca quantidade de água disponível para mistura e hidratação. A explicação para isto reside no fato de que para a formação de struvita estequiométrica, é necessária que a água esteja numa concentração em torno de 30%, abaixo portanto do teor mínimo adicionado de 40%. O problema é que nem toda esta água é consumida para a formação das fases hidratadas, sendo também adsorvida pelas partículas de MgO. Este processo de adsorção é maior quanto maior a área superficial deste óxido (menor temperatura de calcinação). Se a água então estiver presente em baixas concentrações e adicionada a formulações com MgO com alta área superficial, haverá falta de água para a formação total de struvita. Nestas

condições, a ditmarita passa a ser a fase predominantemente formada. Basta lembrar que esta fase possui cinco moléculas de  $H_2O$  a menos que a struvita.

Além disso, nota-se pela Figura 4.26 que a medida em que se aumentou a quantidade de água, maior foi a concentração de struvita formada, dada a menor intensidade dos picos de  $MgO$  não solubilizados. Ou seja, para a C\_04 há uma elevada concentração de ADP. O aumento da quantidade de água facilitou o processo de solubilização deste fosfato e sua complexação com os íons magnésio, que como já mencionado é o mecanismo de formação das fases hidratadas nos cimentos de fosfato de magnésio.

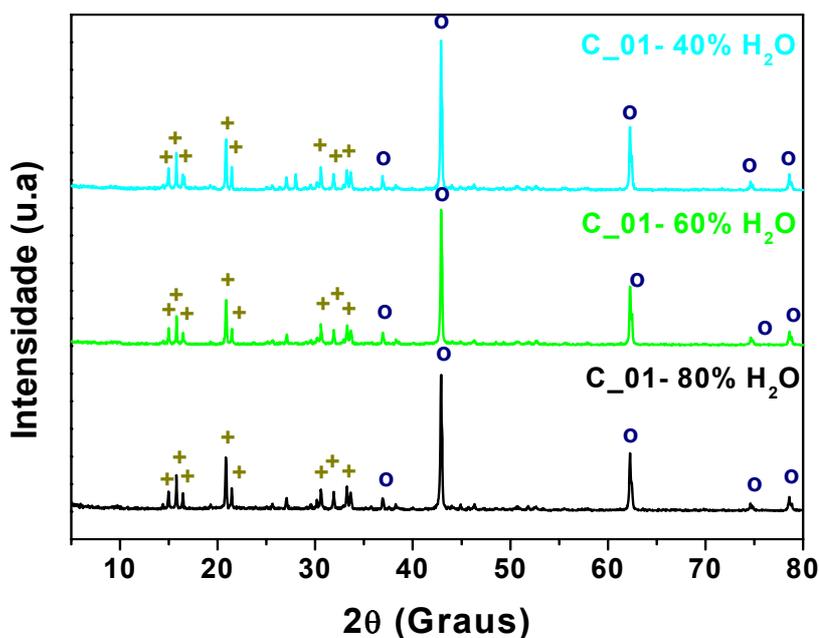


Figura 4.25 Difractogramas de raios-X de amostras da composição C\_01, preparadas a partir de pós de  $MgO$  calcinados à  $1100\text{ }^{\circ}C/2h$ . Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

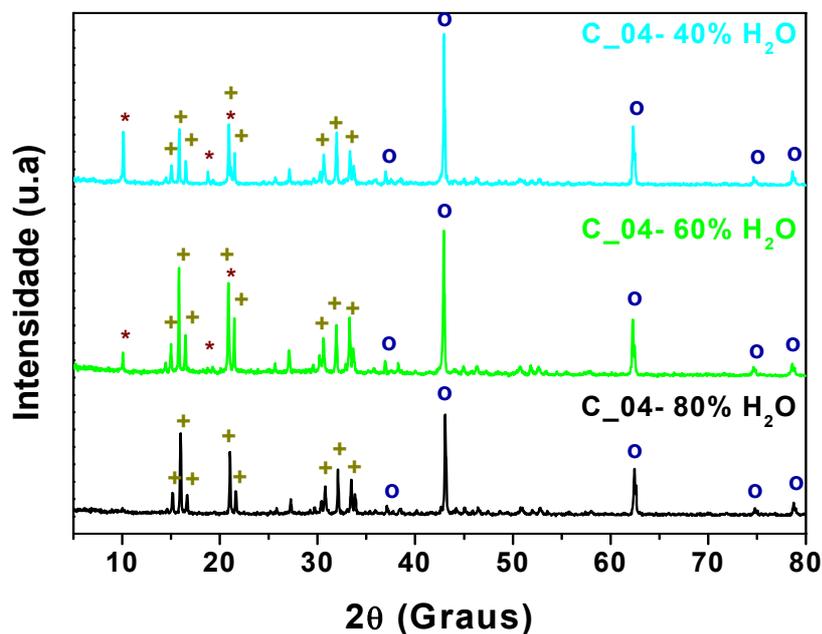


Figura 4.26 Difratomogramas de raios X de amostras da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.27 mostra os espectros de IV dos cimentos da composição C\_04, preparados com diferentes concentrações de água e com MgO calcinado à 1100 °C/2h. A formação de múltiplos picos entre 1400 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$  dos grupos  $\text{NH}_4^+$ ) é um indicativo da forte presença de dittmarita na composição com 40% de água, além da diminuição na intensidade das bandas a 3650 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de estiramento das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu_1$  e  $\nu_3$ ) e dos grupos  $\text{NH}_4^+$  ( $\nu_2$ ). A Figura 4.27 mostra ainda que o aumento da quantidade de água levou a formação preferencial de struvita frente a dittmarita. Tal comportamento está de acordo com o observado na Figura 4.26.

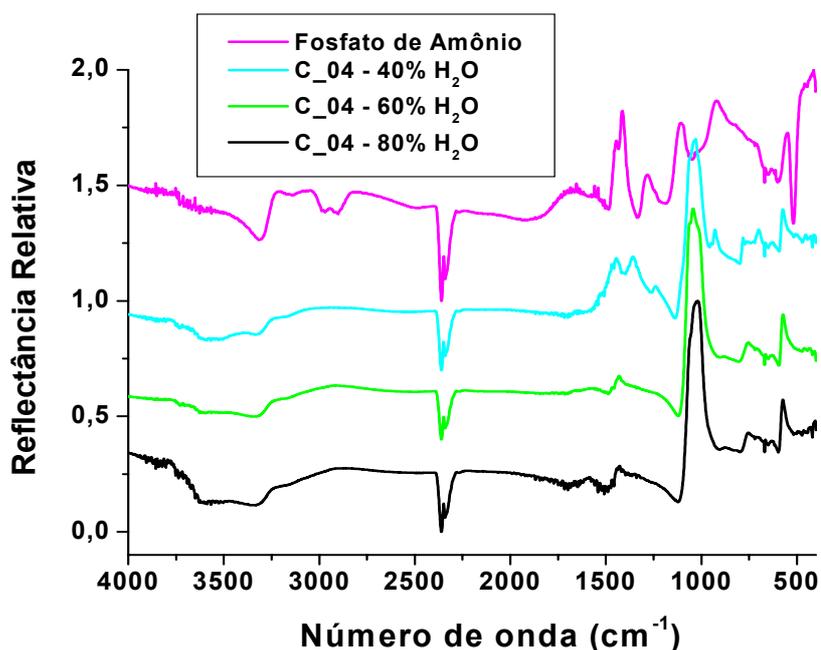


Figura 4.27 IV das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram respectivamente o efeito da concentração de água nas curvas de tempo de reação versus temperatura (medida indireta do tempo de pega) dos cimentos das composições C\_01 e C\_04. Observa-se que independentemente da composição, quanto maior a quantidade de água adicionada maior é o tempo de pega. Nota-se ainda que a C\_01 apresenta um tempo de pega maior que a da composição C\_04, para uma mesma concentração de água. Tal fato, já mencionado, está associado ao excesso de retardantes para os cimentos da C\_01, ao ser empregado pós de MgO calcinados à 1100 °C.

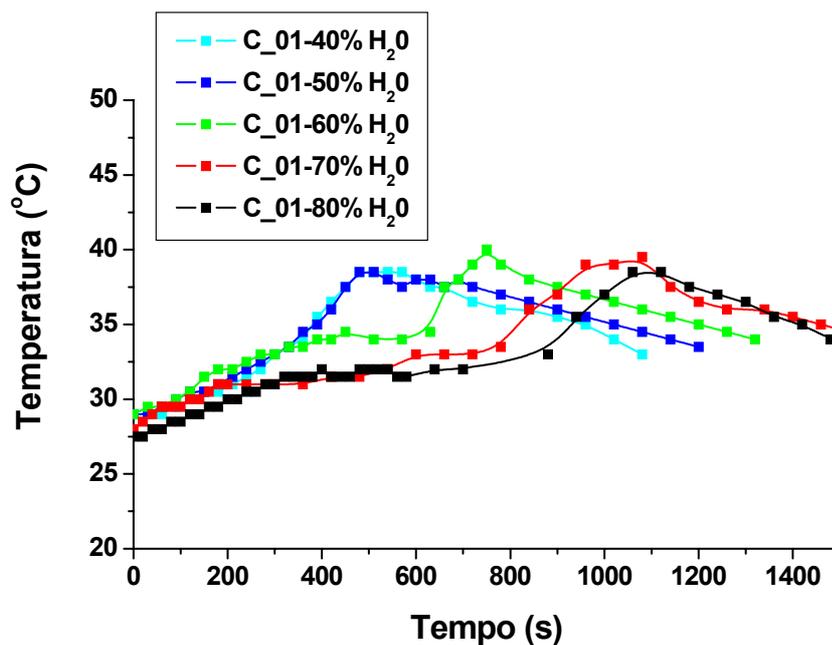


Figura 4.28 Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C<sub>01</sub>, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

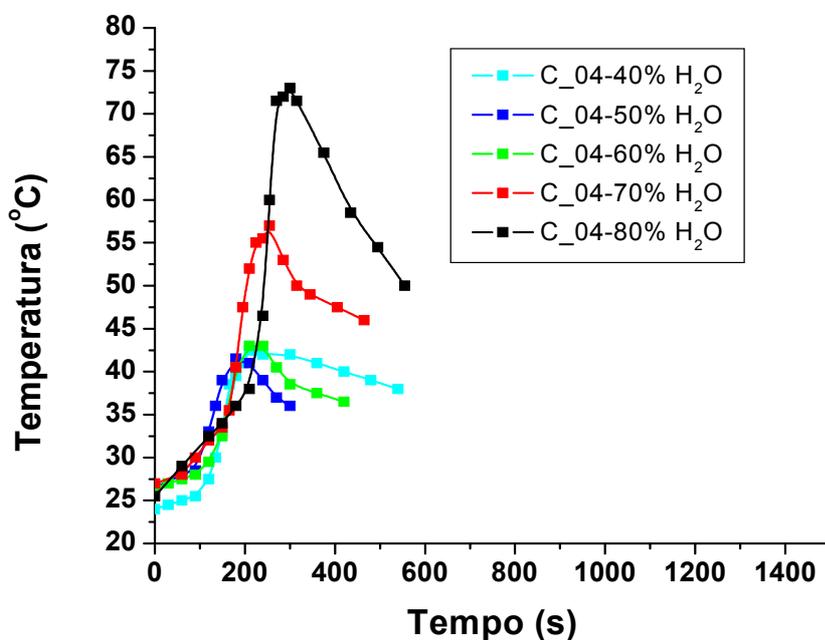


Figura 4.29 Efeito da quantidade de água adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C<sub>04</sub>, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

Pela Figura 4.28, observa-se também que a adição de quantidades crescentes de água não acarretou mudanças na temperatura final na superfície das amostras da composição C\_01, o mesmo não ocorrendo para a composição C\_04 (Figura 4.29). Sabe-se que o aumento da temperatura está associado às reações exotérmicas para a formação das fases hidratadas, onde quanto maior a formação de fases hidratadas maior a temperatura na superfície das amostras. Assim, os resultados das Figuras 4.28 e 4.29 estão intimamente relacionados aos difratogramas de raios X das Figuras 4.25 e 4.26. Isto porque a composição C\_04 com 80% de água apresentou uma temperatura final muito maior que a composição C\_04 com 40% de água. Como visto, a amostra com 80% de água formou mais fases hidratadas, não havendo sequer a presença da ditmarita. Como era de se esperar, a composição C\_01 não apresentou variações significativas na temperatura na superfície dos cimentos. Isto está associado à baixa sensibilidade desta composição às variações na concentração de suas fases hidratadas com o aumento da quantidade de água.

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram o efeito da adição de água nos resultados de porosimetria de mercúrio dessas amostras.

Como era de se esperar, à medida que se aumentou a quantidade de água, mais porosas eram as amostras e maior era o tamanho médio de seus poros. Como já observado na Figuras 4.19, ao se empregar pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, os cimentos da composição C\_04 apresentavam menor volume de poros abertos se comparado às da composição C\_01. Como antes discutido, a composição C\_04 utilizava uma quantidade maior de água para a formação das fases hidratadas que a composição C\_01, que ao permanecer livre evaporava formando poros no material. Este comportamento também se aplica ao se comparar as curvas das Figuras 4.30 e 4.31, independentemente da concentração de água.

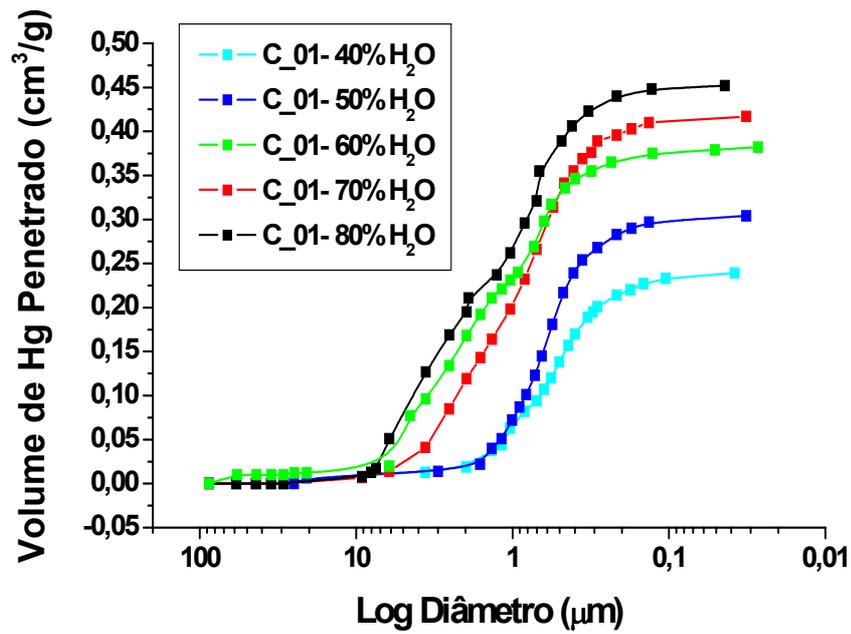


Figura 4.30 Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_01 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

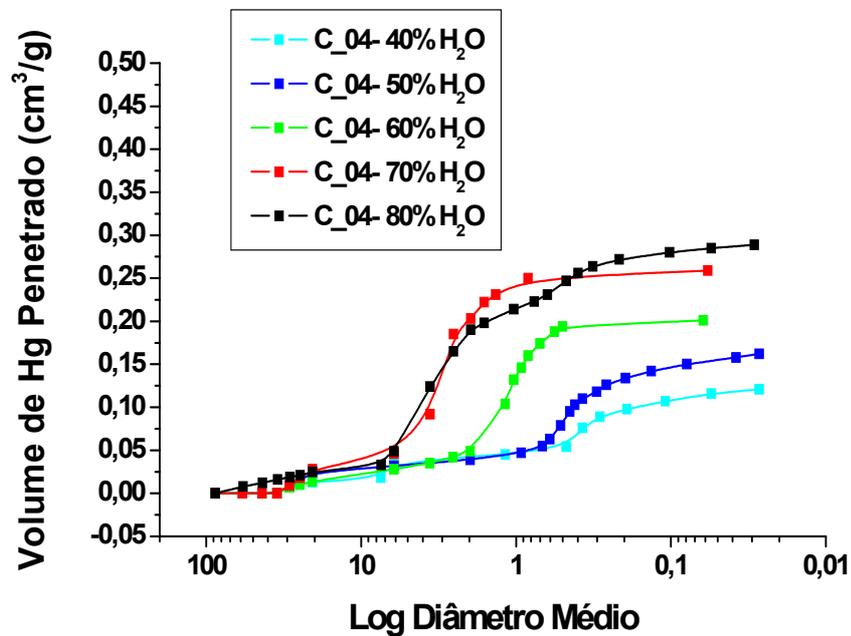


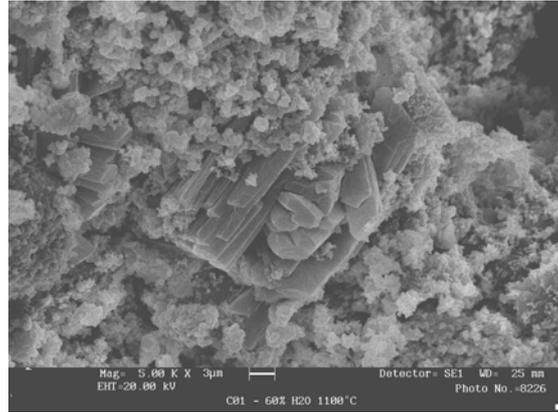
Figura 4.31 Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

A medida em que se adiciona quantidades crescentes de água as curvas das Figuras 4.30 e 4.31 são deslocadas para a esquerda, independentemente da composição. Esse comportamento reproduz o verificado nas Figuras 4.18 e 4.19, onde as amostras preparadas com pós de menor área superficial ( $\text{MgO}$  à  $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ ), ao necessitarem de menores quantidades de água para mistura, também eram deslocadas para a esquerda. No caso das Figuras 4.30 e 4.31 o excesso de água levou a um aumento tanto no diâmetro médio quanto no volume dos poros formados. Além disso, o fato das curvas da composição C\_01 estarem mais a esquerda se comparadas às da composição C\_04 é uma consequência do maior excesso de água para a composição C\_01.

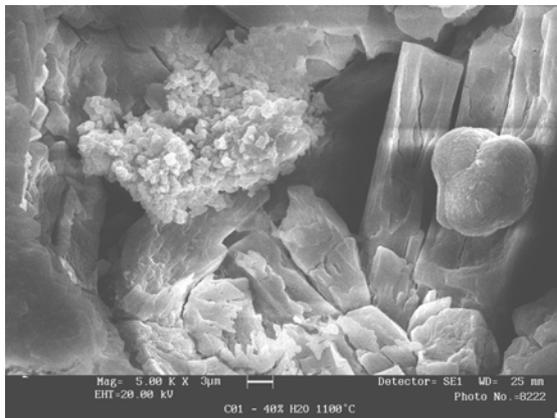
A Figura 4.32 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura dessas amostras. Independentemente da composição, quanto maior a concentração de água, menor é o tamanho médio dos cristais de struvita formados. Ou seja, apesar de não haver mudanças significativas na concentração das fases hidratadas para a C\_01 (Figura 4.25), o aumento do volume de água ocasionou uma diminuição tanto no tamanho quanto no diâmetro médio da struvita formada. Segundo Péra et al [10], o mecanismo de formação de fases nos cimentos de fosfato de magnésio é a partir da solubilização do  $\text{MgO}$  na forma de íons  $\text{Mg}^{+2}$ . Estes são posteriormente complexados na forma de íons  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ , substituindo as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do óxido básico ( $\text{MgO}$ ). As fases hidratadas somente serão formadas quando da complexação entre os íons  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  e os provenientes da solubilização do ADP ( $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{NH}_4^+$ ), em reações de nucleação e crescimento. Ou seja, quanto maior a concentração dos íons  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ , para uma concentração fixa de  $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{NH}_4^+$ , maior será o número de núcleos e menor será o crescimento dos cristais formados. Sabe-se que o aumento da quantidade de água facilita o processo de dissolução do  $\text{MgO}$ , aumentando assim a concentração dos íons  $\text{Mg}^{+2}$ . Quanto a concentração dos íons  $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{NH}_4^+$ , esta não seria modificada pois ao se variar a quantidade de água dentro de uma dada composição mantinha-se fixa a mesma relação entre  $\text{MgO}/\text{ADP}$ . Isto explica o porquê da diminuição no tamanho dos cristais de struvita ao se aumentar a quantidade de água.



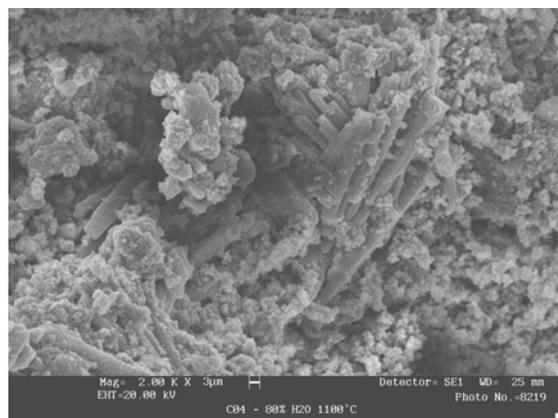
a)



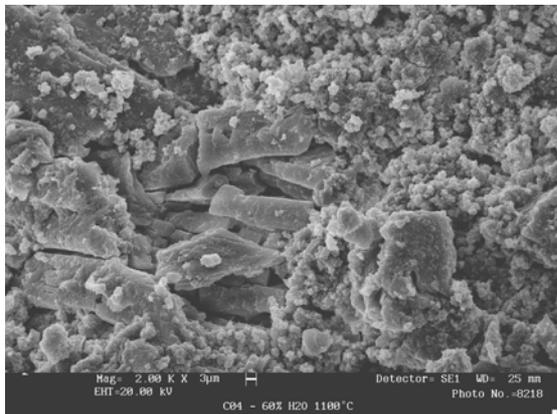
b)



c)



d)



e)



f)

Figura 4.32 Microscopia eletrônica de varredura das amostras da: a) C\_01 – 80% H<sub>2</sub>O; b) C\_01 – 60% H<sub>2</sub>O; c) C\_01 – 40% H<sub>2</sub>O; d) C\_04 – 80% H<sub>2</sub>O, e) C\_04 – 60% H<sub>2</sub>O; f) C\_04 – 40% H<sub>2</sub>O preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C.

Para a composição C\_04 com 40% de H<sub>2</sub>O, observa-se que a struvita possui uma estrutura aparentemente muito menos desenvolvida que a formada com maiores teores de água. A explicação para isso estaria associada ao baixo tempo de pega da composição C\_04 com 40% de água. Ou seja, nestas condições, há uma carência tanto de água quanto de tempo para a formação adequada das fases hidratadas, que poderia estar levando a formação de fases com menor cristalinidade. Por fim, pode-se também observar a presença da fase dittmarita ao lado dos cristais de struvita, conforme já foi verificado pelos resultados da Figura 4.26.

As Figuras 4.33 e 4.34 mostram os resultados de difração de raios X dos cimentos das composições C\_01 e C\_04, preparados a partir de pós calcinados à 900 °C e com diferentes concentrações de água. Em ambas as composições, ao se empregar pós de MgO calcinados a menores temperaturas (900 °C), houve uma maior tendência ao aparecimento da dittmarita. Tal fato está relacionado a maior área superficial do óxido de magnésio quando calcinado nesta temperatura, se comparado ao calcinado à 1100 °C. Ou seja a água ao ser adsorvida sobre a superfície deste óxido não estará na concentração desejada para a completa formação de struvita, em virtude do curto tempo de pega destes cimentos.

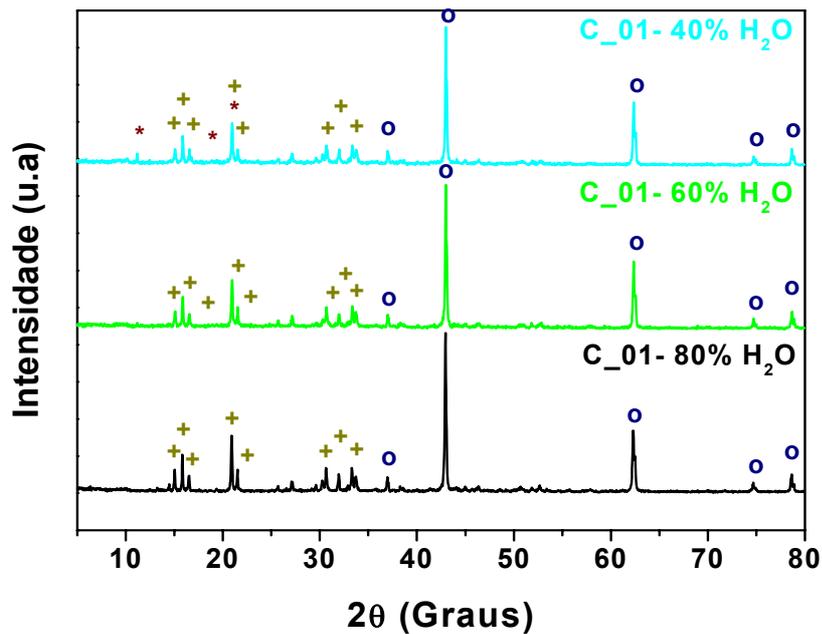


Figura 4.33 Difractogramas de raios X das amostras da composição C\_01 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

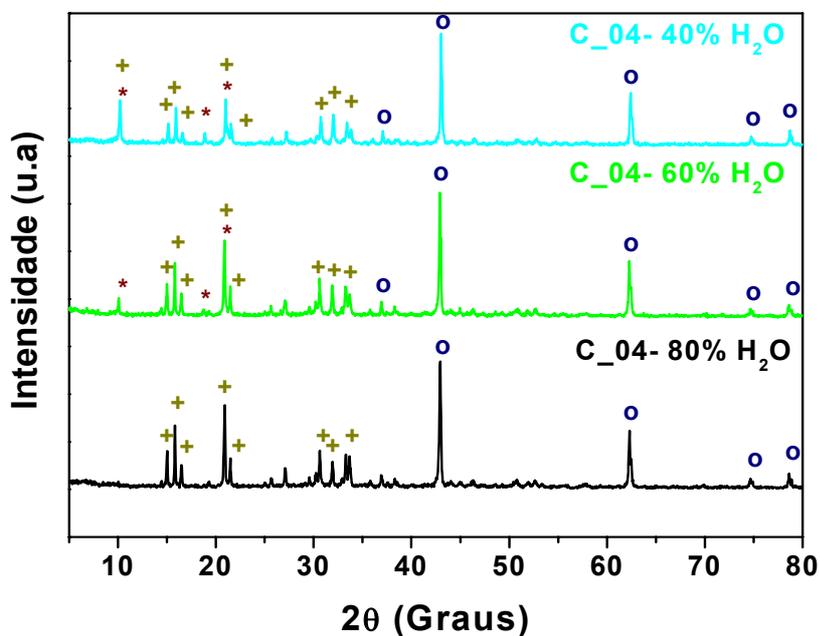


Figura 4.34 Difractogramas de raios X das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

As Figuras 4.35 e 4.36 mostram as curvas de tempo versus temperatura de reação (medida indireta do tempo de pega) dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C. A menor área superficial dos pós calcinados à 900 °C levou a uma diminuição no valor do tempo de pega destes cimentos, se comparado ao verificado pelas curvas das Figuras 4.28 e 4.29. Ao contrário do que pôde ser observado nas Figuras 4.25 e 4.28, nota-se pela Figura 4.33 que o aumento na concentração da água levou a mudanças na formação das fases hidratadas para a composição C\_01. Tais mudanças provavelmente desencadearam as variações ocorridas na temperatura final durante a pega dos cimentos, como pôde ser visto na Figura 4.35. Da mesma forma como ocorreu para os pós calcinados à 1100 °C, a composição C\_01 possui um tempo de pega maior que o da composição C\_04, independentemente do teor de água empregado. Contudo as curvas estão mais próximas uma das outras se comparada às das Figuras 4.28 e 4.29. Vale lembrar que a explicação para isto se deve ao maior excesso de retardantes para a composição C\_01. Ao se empregar pós com maior área superficial, como os calcinados à 900 °C, o excesso de retardantes é ainda menor e as curvas entre ambas composições passam a estar mais próximas uma das outras.

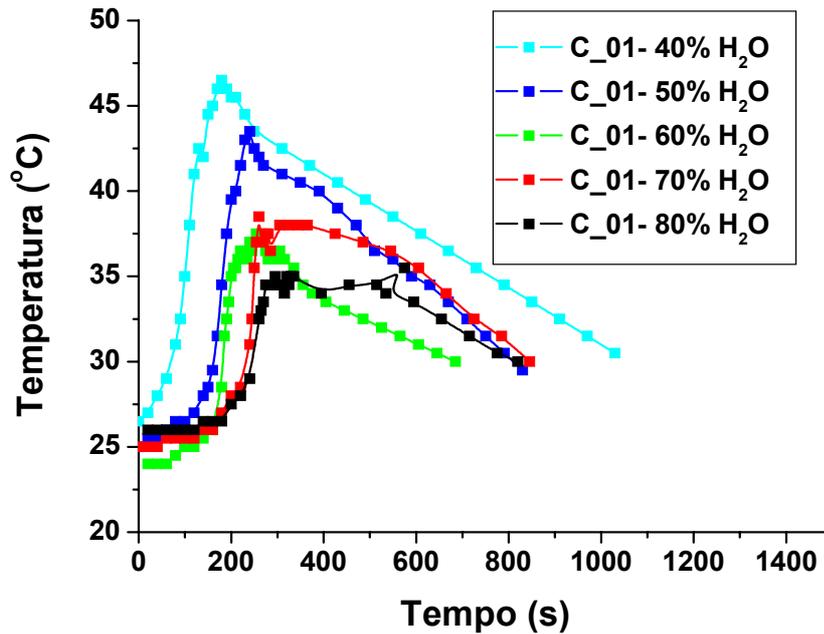


Figura 4.35 Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C<sub>01</sub>. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h.

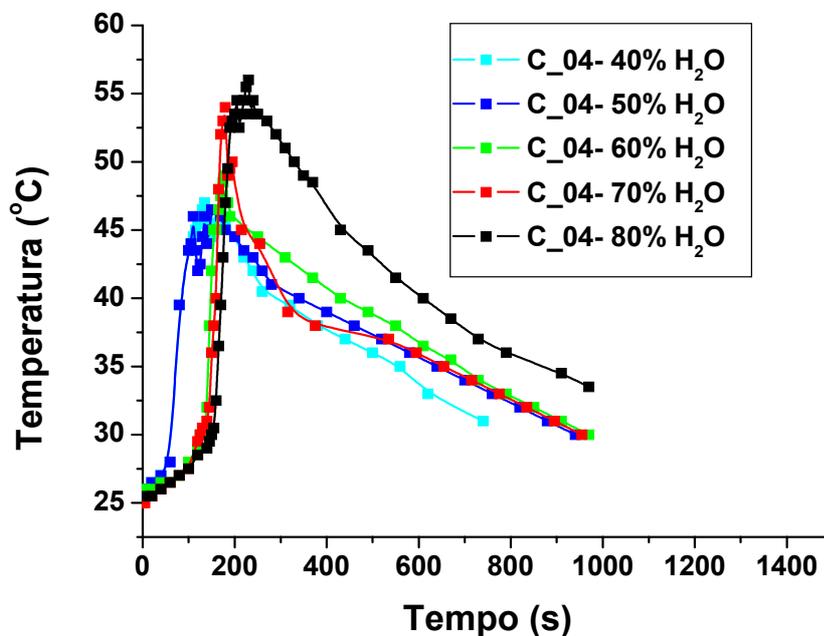


Figura 4.36 Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O adicionada nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C<sub>04</sub>. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h.

As Figuras 4.37 e 4.38 mostram os resultados de porosimetria de Hg das composições C\_01 e C\_04 preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C.

Comparando-se estas curvas com as das Figuras 4.30 e 4.31, nota-se um deslocamento das mesmas para a direita, para a região de poros de menores tamanhos. Foi verificado que para estes cimentos o aumento da porosidade estaria muito mais ligado ao excesso de água e ao empacotamento dos pós de MgO que pela formação das fases hidratadas. Este excesso de água é bem menor para cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados a menores temperaturas, dada a maior área superficial específica destes pós.

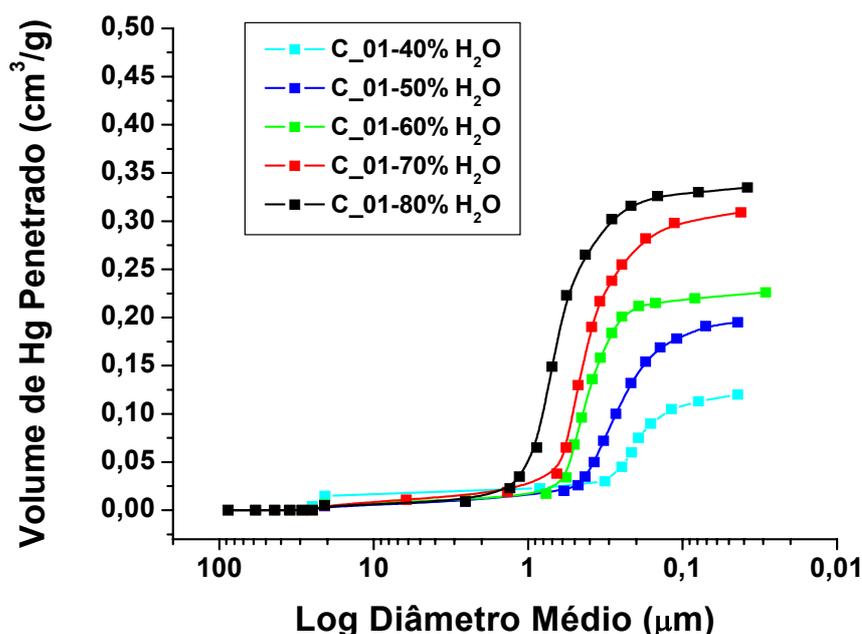


Figura 4.37 Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_01 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h.

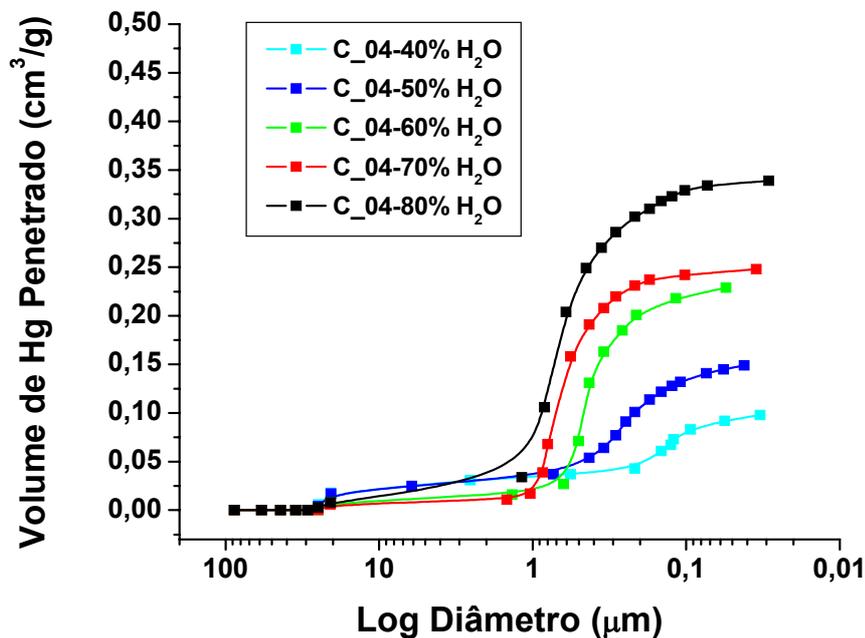


Figura 4.38 Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_04 com diferentes concentrações de água, preparadas a partir de pós calcinados à 900 °C/2h.

O problema do excesso de água pode ser melhor compreendido ao se observar os resultados da Figura 4.39. Esta Figura mostra a quantidade de Hg liberado (%) pela amostra após alívio de pressão em ensaio de porosimetria, em função da quantidade de água empregada no cimento. Sabe-se que os poros formados a partir do excesso de água são predominantemente de grande tamanho e o Hg neles presente é facilmente liberado. Assim, quanto maior a quantidade de água livre, maior o volume de Hg liberado. A composição C\_01 libera uma quantidade maior de Hg que a composição C\_04, independentemente do volume de água utilizado. Tal fato só vem a reforçar o maior excesso de água da composição C\_01, que como visto, influenciou as demais propriedades então estudadas para este cimento e discutidas nas Figuras anteriores.

Nota-se também que estas curvas tendem a se estabilizar para grandes teores de água. Em se tratando de cimentos, o melhor sempre é diminuir ao máximo a concentração de água, sem contudo afetar, as características de mistura e o desenvolvimento microestrutural do material. A Figura 4.39 mostra indiretamente a dificuldade que é trabalhar com esse sistema, bastante susceptível a mudanças nesta propriedade, toda a vez que se caminha para formulações com baixas concentrações de água.

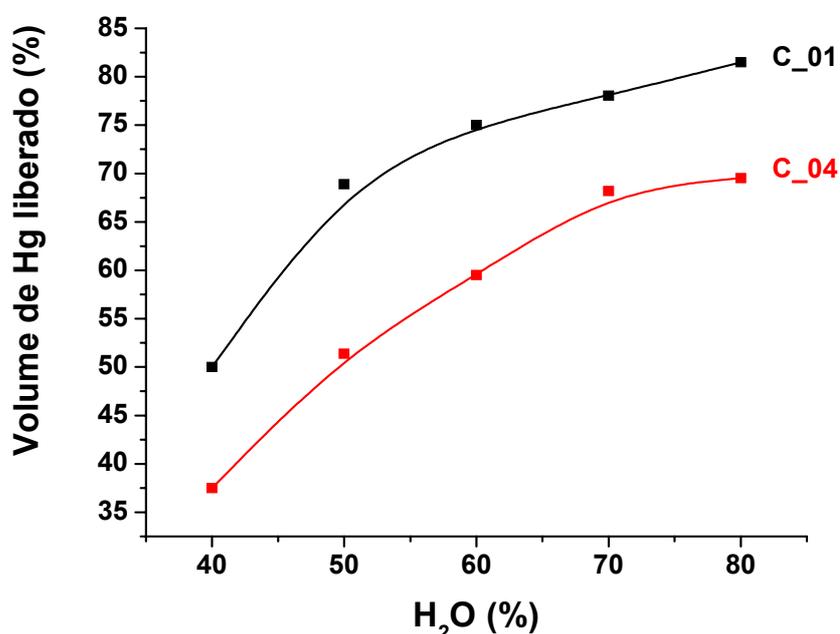


Figura 4.39 Volume de Hg liberado após alívio de pressão em ensaio de porosimetria de Hg. Curvas para amostras com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C.

A Figura 4.40 mostra o efeito da concentração de água nos resultados de microscopia eletrônica de varredura destes cimentos. Da mesma forma como ocorreu para os pós calcinados à 1100 °C, o aumento da concentração de água levou a uma diminuição no tamanho dos cristais das fases hidratadas formadas. Como era de se esperar, a composição C\_04 com 40% de água apresentou forte incidência de cristais de dittmarita.

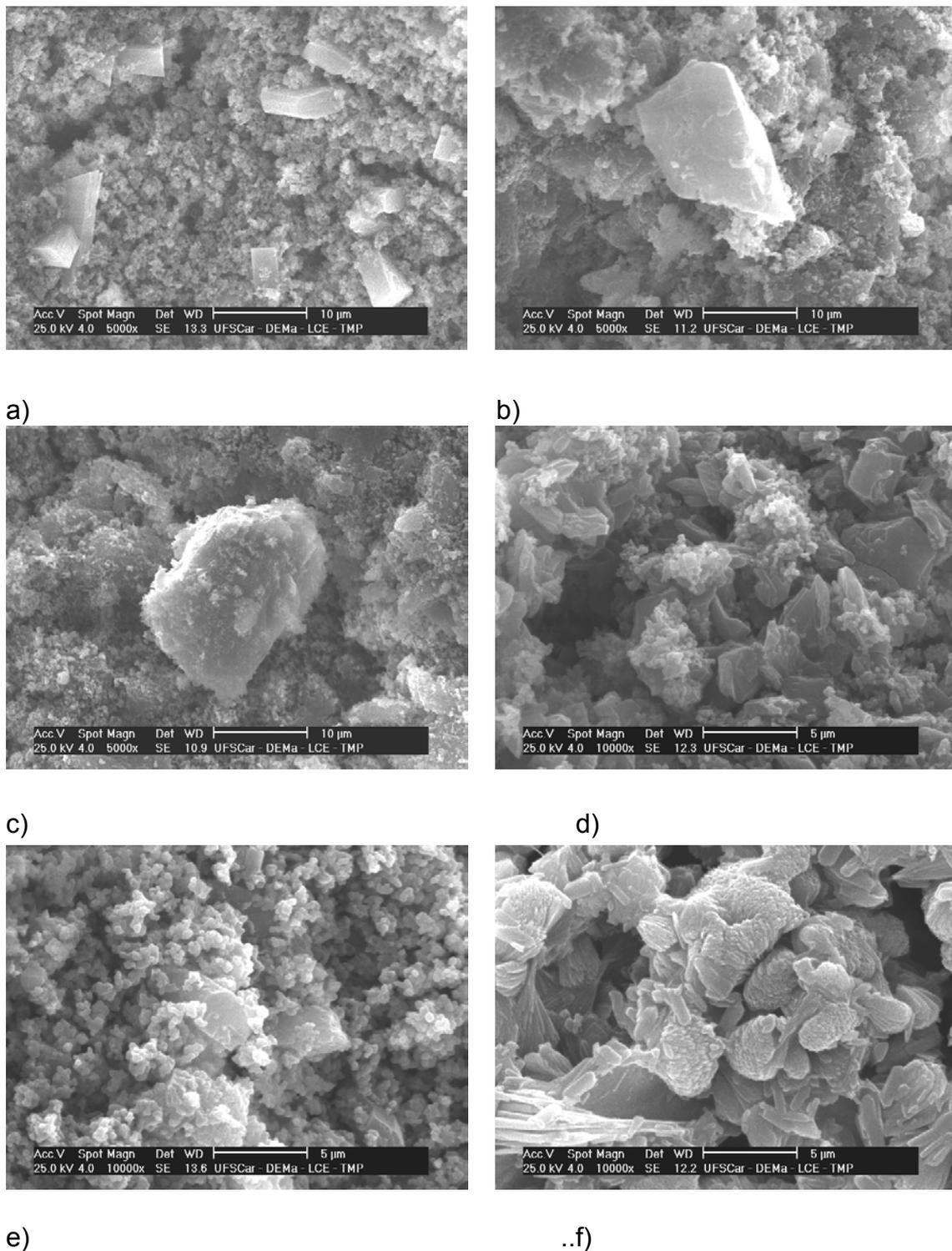


Figura 4.40 Microscopia eletrônica de varredura das amostras da: a) C\_01 – 80% H<sub>2</sub>O; d) C\_01 – 60% H<sub>2</sub>O; c) C\_01 – 40% H<sub>2</sub>O; d) C\_04 – 80% H<sub>2</sub>O, e) C\_04 – 60% H<sub>2</sub>O; f) C\_04 – 40% H<sub>2</sub>O preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C.

Desta forma, foi visto que a correta seleção da quantidade de água é característica essencial para a otimização das propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio. A quantidade adicionada deve ser a menor possível, para que seja minimizado o volume e o tamanho dos poros no cimento e maximizado a resistência mecânica deste material. Contudo há o inconveniente de se abaixar ainda mais o tempo de pega destes cimentos, já demasiadamente baixo. Teores de água de 60% foram, dentre os estudados, os que melhor aliaram tempo de reação (pega) versus volume de poros. Esta mesma quantidade de água já havia sido empregada no estudo da relação entre  $\text{MgO}/\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ . (Etapa 02).

Contudo há ainda a necessidade de se aumentar o tempo de pega destes cimentos. Isso poderia ser feita a partir do aumento da concentração de retardantes, variável cujo estudo será mostrado adiante.

#### 4.4 Efeito da Concentração de Retardante nas Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio

No estudo da concentração de retardantes, a porcentagem de retardantes adicionada para cada uma das composições foi calculada com base na massa de MgO presente, e não na massa total do cimento, de acordo com os estudos propostos por Yang et al [21]. Estes afirmaram que para efeito de comparação de tempos de pega entre diferentes composições, deve-se adotar como base a relação entre a massa de MgO e a massa de retardante (MgO/retardante) e não a relação entre a massa do cimento e a massa deste retardante (cimento/retardante). Isso porque a ação do ácido bórico e seu efeito retardante é sobre as partículas de MgO e não sobre os outros componentes do cimento. Desta forma, uma composição que possua uma maior quantidade de MgO (C\_01, por exemplo), para apresentar a mesma relação entre MgO/ácido bórico de uma composição com menor quantidade de MgO (C\_04, por exemplo), deverá apresentar uma maior quantidade em peso de retardantes.

Especificamente para este estudo foi escolhido como retardante o ácido bórico. Isso porque é uma matéria prima comercialmente disponível e conhecida na literatura [18] por levar a aumentos cumulativos no tempo de pega, ao contrário do tripolifosfato de sódio, cuja solubilidade na solução de ADP é limitada.

As Figuras 4.41 e 4.42 mostram os resultados de difração de raios X dos cimentos das composições C\_01 e C\_04 preparados com diferentes concentrações de retardantes (MgO/retardantes). Nestes cimentos foi empregado pós de MgO calcinados à 900 °C/2h. Nota-se que o aumento na concentração de retardantes não gerou grandes mudanças na concentração das fases hidratadas para a composição C\_01. Na composição C\_04 ocorreu o contrário, onde este aumento favoreceu o incremento na concentração de struvita, uma vez que a intensidade dos picos referentes ao óxido de magnésio se tornou cada vez menor.

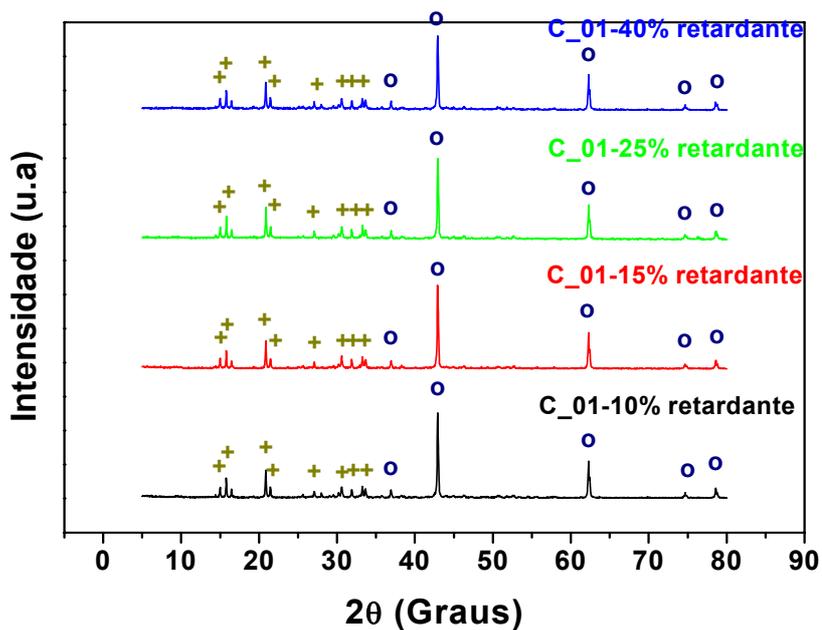


Figura 4.41 Difratometria de raios X de amostras da composição C\_01, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante. Teor de H<sub>2</sub>O de 60%.

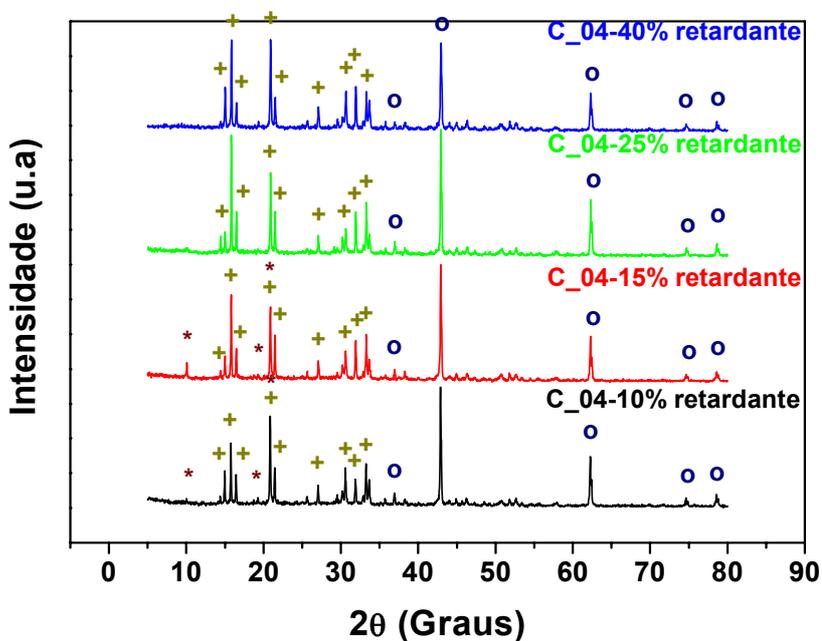


Figura 4.42 Difratometria de raios X de amostras da composição C\_04 preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante. Teor de H<sub>2</sub>O de 60%.

Além disso, foi verificado para a composição C\_04 que o aumento da concentração de retardantes favoreceu o desaparecimento da dittrmarita. Tal ocorrido estaria relacionado ao aumento do tempo de pega deste cimento, com maior tempo para a formação preferencial de struvita.

A Figura 4.43 mostra os resultados de espectroscopia de IV dos cimentos da composição C\_04 preparados com diferentes concentrações de retardantes. Observa-se que a adição de retardantes pouco modificou os espectros de IV, estando somente a banda em torno de  $3650\text{ cm}^{-1}$  e o pico a  $1335\text{ cm}^{-1}$  ligeiramente mais evidenciados. Tal fato poderia ser um indicativo do aumento da cristalinidade das fases hidratadas com a adição de maiores concentrações de retardantes, pois maior é o tempo para o desenvolvimento microestrutural dos cimentos.

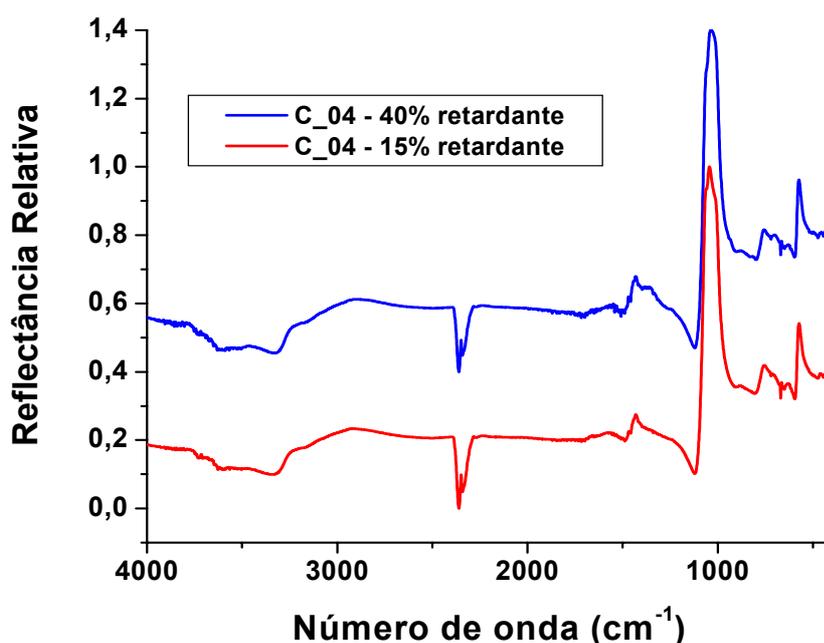


Figura 4.43 IV dos cimentos preparados a partir da C\_04 com diferentes concentrações de retardantes e teor de  $\text{H}_2\text{O}$  de 60%.

As Figuras 4.44 e 4.45 mostram o efeito dos retardantes nos tempos de reação (pega) das composições C\_01 e C\_04. Como era de se esperar, quanto maior a concentração de ácido bórico, maior o tempo de reação dos cimentos.

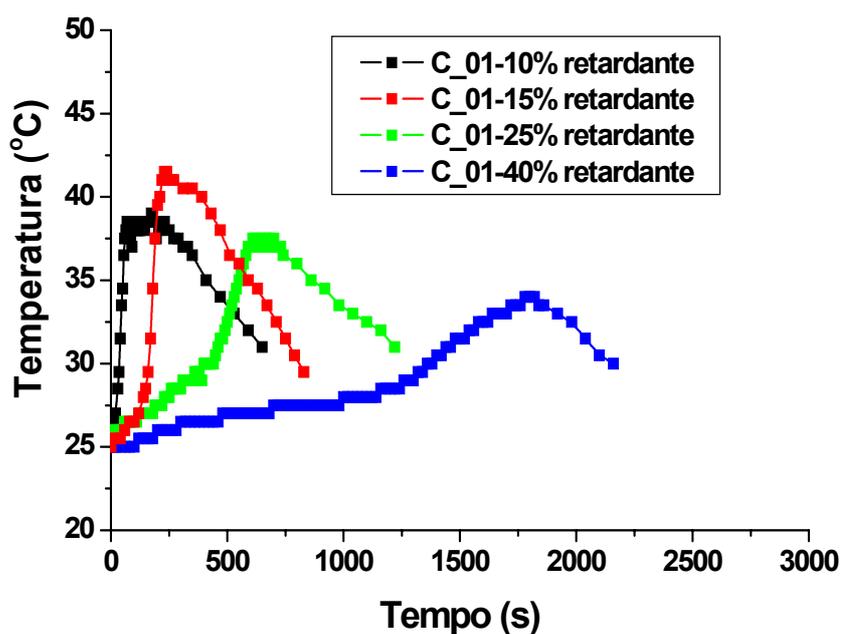


Figura 4.44 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para a composição C\_01, com base na Tabela 3.4. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 60% de H<sub>2</sub>O.

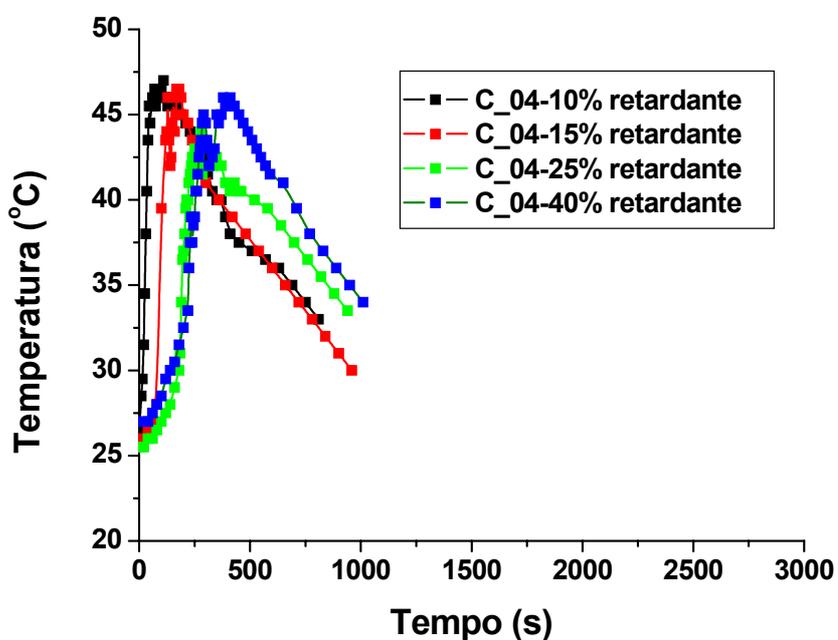


Figura 4.45 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para a composição C\_04, com base na Tabela 3.4. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 60% de H<sub>2</sub>O.

Pela Figura 4.46, observa-se que as curvas das composições C\_01 e C\_04 estão próximas uma das outras para um teor de 10% de retardantes. Tal comportamento está de acordo com o mecanismo proposto por Yang et al [21], onde diferentes composições apresentarão o mesmo tempo de pega se apresentarem mesma relação MgO/retardantes. Contudo para elevadas concentrações de retardantes (40%, por exemplo) este comportamento não se aplica, havendo um distanciamento entre as curvas das composições C\_01 e C\_04.

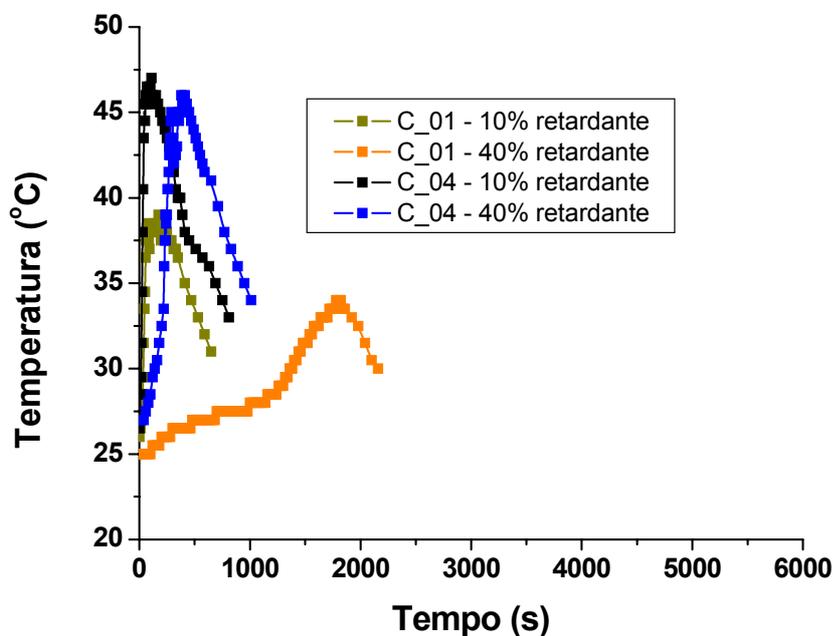


Figura 4.46 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para amostras das composições C\_01 e C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e teor de água de 60%.

Sabe-se que para se manter uma mesma relação entre ácido bórico e MgO, foi adicionado para a composição C\_01 uma maior concentração de retardantes que na composição C\_04. Contudo, o maior pH do cimento da composição C\_01 (Tabela 4.5) fez com que seu MgO fosse menos susceptível ao ataque ácido pela solução de ADP, sendo portanto menos solubilizado. Ou

seja, a formação das fases hidratadas ocorria bem mais lentamente. Assim não havia a necessidade de tal concentração de retardantes para alcançar o mesmo tempo de pega da composição C\_04 caracterizando, portanto o seu excesso. É este excesso o responsável pelo distanciamento entre as curvas das composições C\_01 e C\_04 com 40% de retardantes.

Tabela 4.5 Variação do pH dos cimentos de fosfato de magnésio em função da quantidade de água e de retardantes. Com 1 minuto após a mistura.

Composição	pH
C_01 – 15% retardante – 60% H <sub>2</sub> O	3,73
C_04 – 15% retardante – 60% H <sub>2</sub> O	3,25

Comparando-se agora as Figuras 4.46 e 4.47 (para calcinação à 1100 °C/2h), observa-se que o fato de se utilizar pós de MgO calcinados a maiores temperaturas (1100 °C/2h) fez com que a distância entre as curvas fosse ainda maior. Ou seja, ao se empregar pós de menor área superficial, a quantidade de retardante necessária para fazer um papel de “coating” sobre as partículas de MgO é ainda menor. Em outras palavras, o mecanismo proposto por Yang et al [21] é válido, somente quando não há excesso de retardantes.

Comparando-se as curvas das Figuras 4.44 e 4.48, observa-se que o aumento do volume de água intensificou ainda mais a distância entre as curvas. Tal comportamento também ocorreu para a composição C\_04, como pode ser visto nas Figura 4.45 e 4.49.

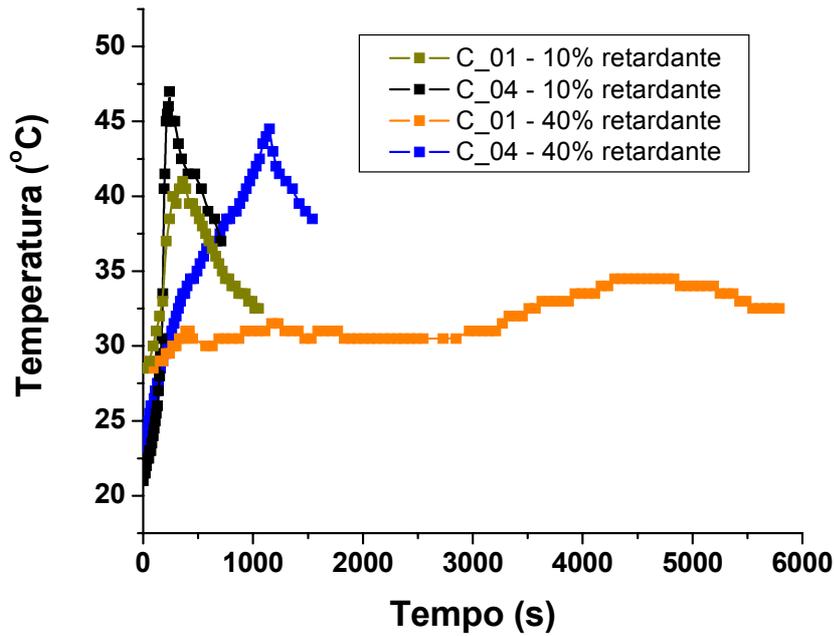


Figura 4.47 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para as composições C\_01 e C\_04 com diferentes concentrações de retardantes, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h e com 60% de H<sub>2</sub>O

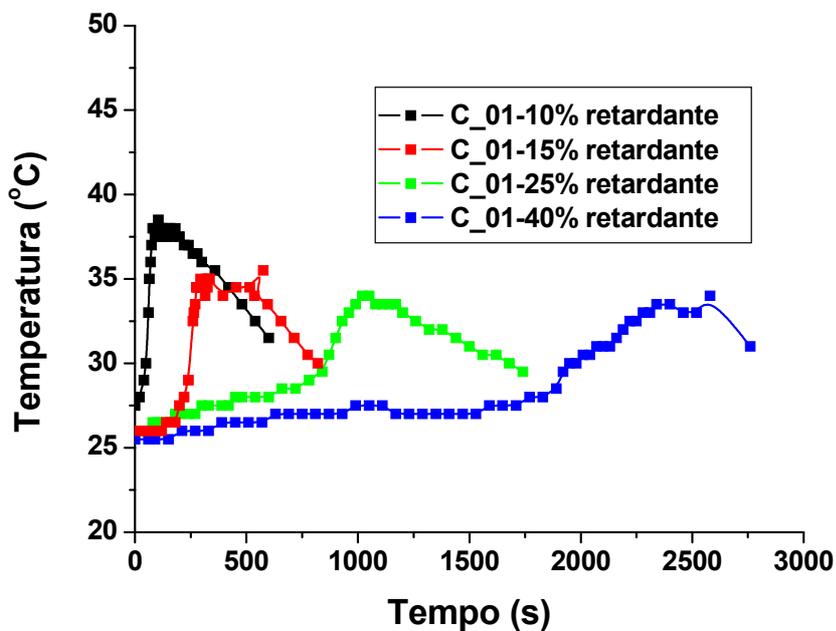


Figura 4.48 Efeito da quantidade de retardante nas curvas de tempo versus temperatura da composição C\_01. Para amostras com pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 80% H<sub>2</sub>O.

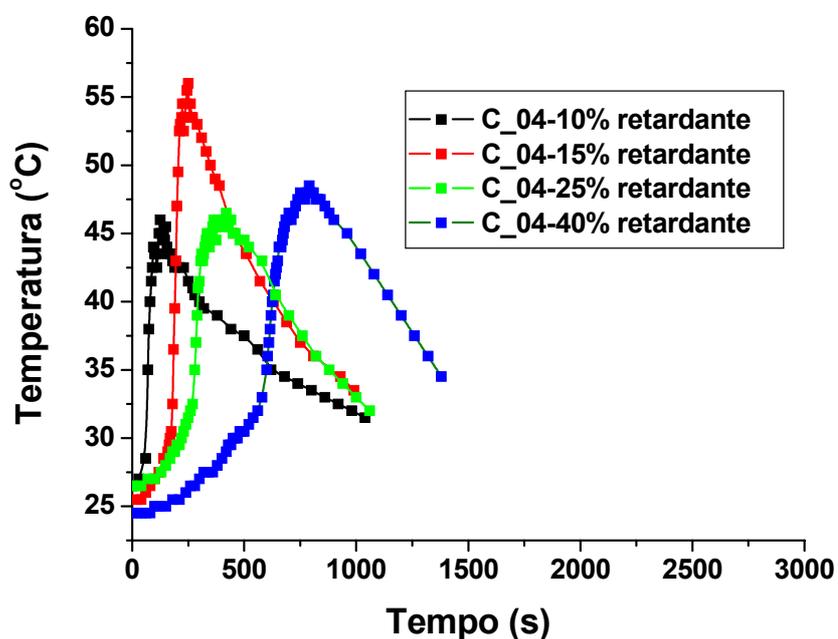


Figura 4.49 Efeito da quantidade de retardante nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação da composição C\_04. Para amostras de pós de MgO calcinados à 900 °C/2h e com 80% H<sub>2</sub>O.

Nota-se ainda que a adição de quantidades crescentes de retardantes (Figura 4.46) possui um efeito muito maior no tempo de reação (medida indireta do tempo de pega) se comparado com o obtido aumentando-se a quantidade de água (Figura 4.28).

As Figuras 4.50 e 4.51 mostram respectivamente os resultados de porosimetria de mercúrio das composições C\_01 e C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C. Observa-se que as curvas estão muito mais próximas uma das outras que as das Figuras 4.30 e 4.31. Ou seja, a variação da quantidade de retardante mesmo tendo um efeito maior sobre o tempo de reação, possui um efeito muito menor sobre a porosidade aberta se comparado com a variação da quantidade de água.

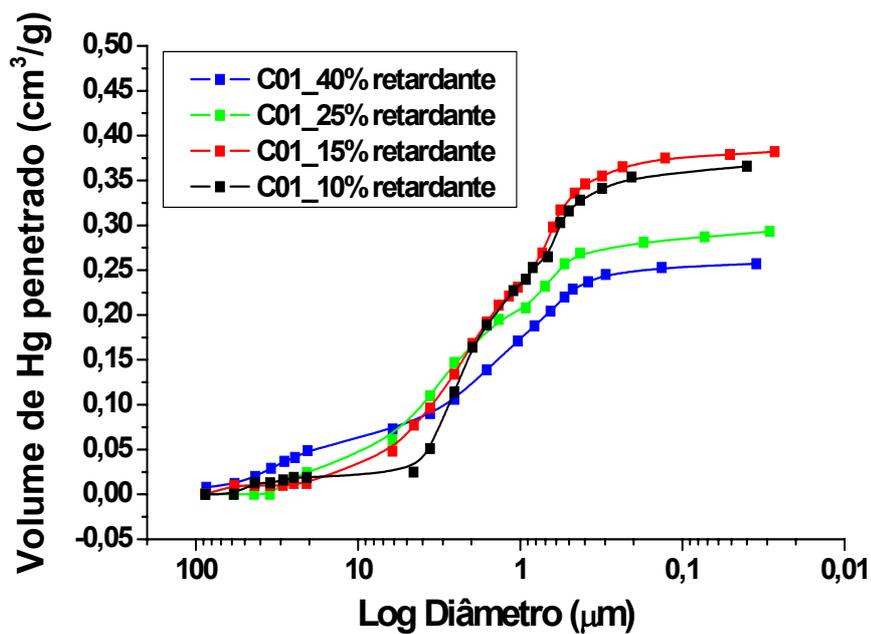


Figura 4.50 Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_01, preparadas a partir de pós de MgO calcinados a 1100 °C/2h com diferentes concentrações de retardantes e teor de H<sub>2</sub>O de 60%.

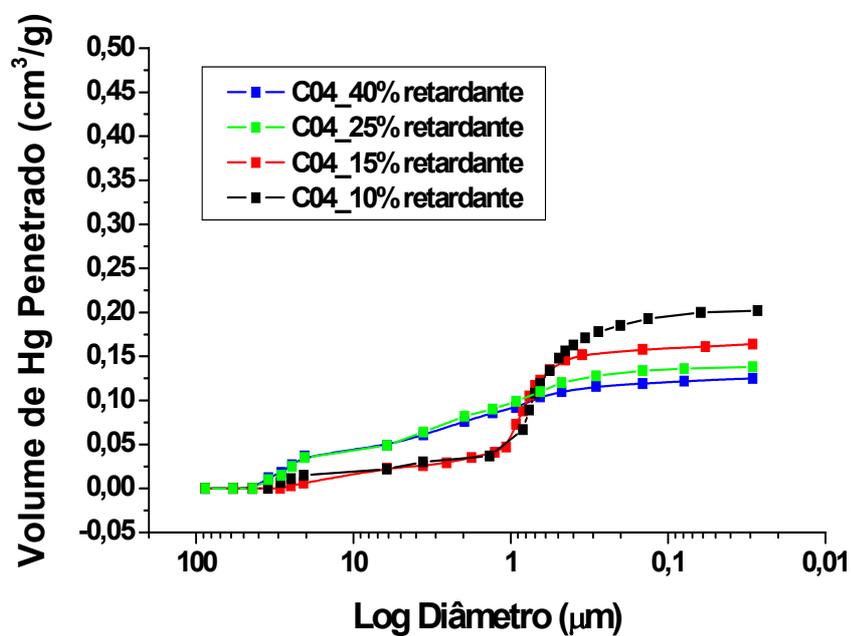


Figura 4.51 Porosimetria de mercúrio das amostras da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados a 1100 °C/2h com diferentes concentrações de retardantes e teor de H<sub>2</sub>O de 60%.

Independentemente da composição, o aumento na concentração de retardantes levou a uma diminuição no volume de poros abertos nessas amostras. Tomando como exemplo a composição C\_01, essa diminuição não parece estar associada a uma mudança na concentração das fases hidratadas, como pode ser visto pelos difratogramas de raios X da Figura 4.52. Não há a presença de fosfatos não reagidos, nem a concentração de MgO e de struvita parecem alteradas. A diminuição do volume de poros pode então estar associada ao maior tempo para o empacotamento tanto dos agregados de MgO quanto das fases hidratadas formadas à medida em que se adicionava quantidades crescentes de retardantes. Sem falar que as amostras com maiores tempo de reação apresentavam menor tendência a liberação de amônia, uma das causas do aparecimento de poros de grandes tamanhos.

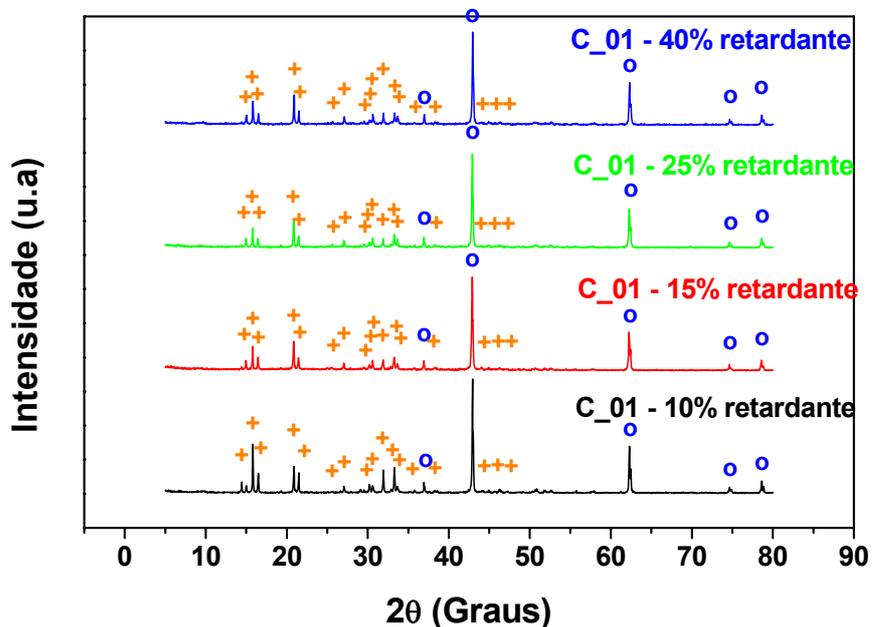


Figura 4.52 Difractometria de raios X das amostras da composição C\_01, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

Por outro lado, adições crescentes de retardantes levaram a um aumento no volume de poros de maior tamanho nestas composições, independentemente da composição.

Para as amostras da composição C\_04, da mesma forma como ocorreu no estudo do efeito da concentração de água, apesar de possuírem menor tempo de reação (pega), apresentaram menor volume de poros abertos se comparada às da composição C\_01. Tal fato é uma consequência do menor excesso de água da composição C\_04, em virtude da sua maior quantidade de fases hidratadas. Basta ver que suas curvas estão deslocadas mais para a direita se comparadas às curvas da composição C\_01.

Assim, pelo estudo da concentração de retardantes, foi possível verificar que o tempo de início de reação (pega) destes cimentos pode ser aumentado e a porosidade diminuída com adição de quantidades crescentes desta matéria prima. Embora os retardantes sejam mais efetivos para o aumento do tempo de pega da composição C\_01 que para a composição C\_04, os cimentos da composição C\_04 são mais densos que os primeiros. Independentemente disso, ambas composições ainda apresentam valores não satisfatórios para essas duas propriedades, em especial para o tempo de pega e devendo portanto serem otimizadas.

Vale destacar que o ácido bórico é uma matéria prima de custo um pouco elevado, motivo pelo qual não há dados na literatura que reportem seu uso em concentrações acima de 25%. Seu uso em elevadas concentrações somente se justificaria se a resistência mecânica destes cimentos fosse significativamente aumentada.

As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram respectivamente o efeito da concentração de água e de retardantes na resistência mecânica a compressão das composições C\_01 e C\_04.

Tabela 4.6 Efeito da % de H<sub>2</sub>O e de retardante na resistência mecânica a compressão da composição C\_01, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

	60% H <sub>2</sub> O	70% H <sub>2</sub> O
15% Retardante	2,26 MPa	1,23 MPa
25% Retardante	2,35 MPa	1,29 MPa

Tabela 4.7 Efeito da % de H<sub>2</sub>O e de retardante na resistência mecânica a compressão da composição C\_04, preparada a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

	60% H <sub>2</sub> O	70% H <sub>2</sub> O
15% Retardante	2,58 MPa	1,29 MPa
25% Retardante	2,87 MPa	2,35 MPa

Morelli et al [19] em seus estudos com cimentos de fosfato de magnésio observou que a medida em que se aumentava a concentração de MgO de suas composições, aumentava-se também a resistência mecânica a compressão desses cimentos. Atribuiu tal comportamento ao papel das partículas remanescentes de MgO, que desempenhavam um papel de sustentação (“esqueleto”) da estrutura formada. No presente estudo, tal comportamento foi também verificado ao se comprovar a baixa resistência mecânica da composição C\_S, carente de óxido de magnésio.

Contudo, os resultados das Tabelas 4.6 e 4.7 mostraram um comportamento inverso, com as amostras da composição C\_04 apresentando um maior valor de resistência mecânica que as da composição C\_01. Uma possível causa seria devido a diferenças nas características das matérias primas empregadas, em especial o óxido de magnésio. Vale lembrar que o MgO é a principal matéria prima responsável pelo tempo de pega do cimento,

propriedade que afeta todas as demais, entre elas a porosidade aberta e a formação das fases hidratadas nos cimentos de fosfato de magnésio. Quanto à porosidade aberta, no presente trabalho verificou-se que os cimentos da composição C\_04 possuíam poros de menor tamanho e menor volume que os cimentos das composições com maior concentração de MgO. Isso pôde ser constatado pelas Figuras 4.19, 4.30, 4.31, 4.50 e 4.51.

Em face da maior resistência mecânica, menor porosidade e custo, o cimento da composição C\_04 servirá como base para posterior otimização das propriedades deste material, um dos objetivos do presente trabalho. A formulação tida como padrão deste estudo será composta ainda por 15% de ácido bórico e 60% de água, com pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h.

Mesmo processado nestas condições, este cimento apresentou baixos valores de resistência mecânica (Tabela 4.7). Em nenhuma destas amostras foi obtida uma resistência mecânica sequer maior que 4 MPa, bastante baixa em se tratando de um cimento puro. Vale lembrar que Yang & Wu [21] relataram que cimentos com resistências a compressão de 83 MPa com 7 dias de cura foram obtidos sem a adição de fibras ou qualquer outro agregado de reforço. Há então a necessidade de se entender o porquê desses baixos valores de resistência mecânica, que poderiam estar associados aos baixos tempos de reação (pega) que foram obtidos por ensaios de pirometria e são demasiadamente baixo para aplicações estruturais.

A diminuição da temperatura de calcinação dos pós de MgO torna-se também necessária, uma vez que esta etapa é a principal responsável pelos custos deste cimento. Uma das formas de se diminuir a temperatura de calcinação dos pós de MgO seria a partir da adição de aditivos formadores de fase líquida, variável cujo estudo será mostrado adiante. Esses aditivos quando presentes promovem um acentuado decréscimo na área superficial específica de pós ao serem calcinados. Se adicionados ao MgO, poderiam ser então geradas condições para um melhor controle do tempo de pega e para a formação das fases hidratadas nos cimentos de fosfato de magnésio. Isto porque, a área superficial específica dos pós de MgO está diretamente ligada a esses dois fatores, motivo pelo qual tais pós são previamente calcinados.

#### 4.5 Efeito da Aditivação dos Pós de MgO sobre as Propriedades dos Cimentos de Fosfato de Magnésio

A Figura 4.53 mostra o efeito da presença de diferentes aditivos formadores de fases líquidas nas curvas de tempo versus temperatura de início de reação dos cimentos de fosfato de magnésio. Estes aditivos foram adicionados numa concentração de 0,5% em mol sobre os pós de MgO, que misturados a seco foram posteriormente calcinados à 1100 °C/2h.

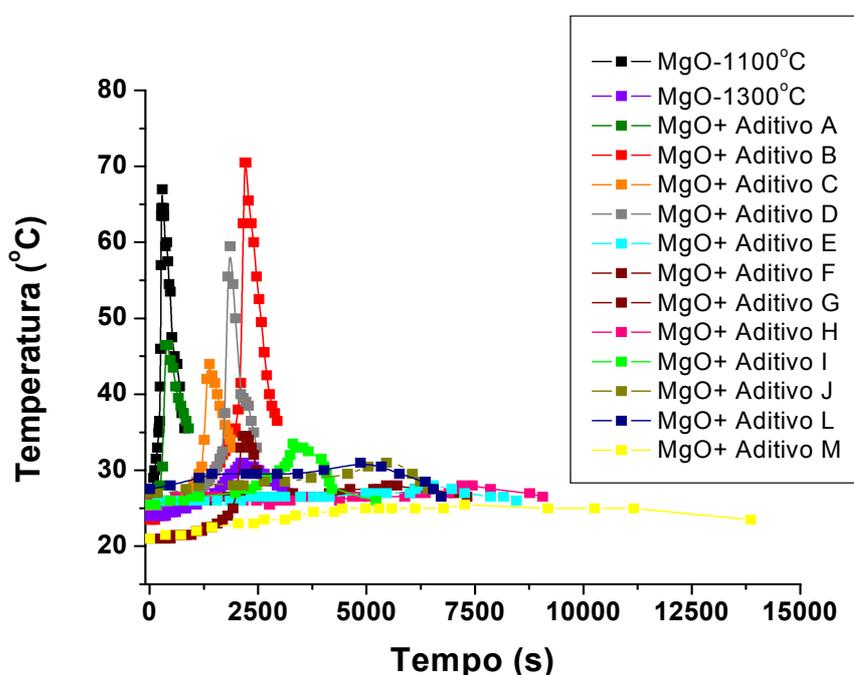


Figura 4.53 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação dos cimentos com pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, na presença de diferentes aditivos formadores de líquido com base na Tabela 3.5. Amostras com 60% de H<sub>2</sub>O de mistura e com relação ácido bórico/MgO = 15%.

Observa-se que o tipo de aditivo possui uma influência muito grande sobre esta propriedade, com os cimentos apresentando elevados tempos de reação (medida indireta do tempo de pega) quando comparados ao obtido pelo

cimento padrão, sem aditivos. Acredita-se que o aumento do tempo de reação é uma consequência da maior cristalinidade (Figura 4.54), do maior tamanho médio das partículas (Figura 4.56), da maior distribuição de tamanho das partículas (Figura 4.57) e da menor área superficial (Tabela 4.8) dos pós aditivados. Tudo isso contribui para a menor solubilidade destes pós após a adição dos aditivos (Figura 4.58) e calcinação à 1100 °C/2h.

Ainda com relação ao tempo de reação (pega), a presença dos aditivos mostrou-se satisfatória na medida em que muitas composições apresentaram menores temperaturas na superfície dos cimentos. Tal comportamento já era esperado, pois o aumento do tempo de pega diminuiu a velocidade (taxa) com que as reações exotérmicas ocorriam no cimento.

Pela Figura 4.54, observa-se que os pós de MgO + Aditivo M são os que apresentam maiores intensidades dos picos de difração se comparados aos pós de MgO padrão, de menor intensidade de difração. Tal fato está associado às diferenças na cristalinidade e no tamanho de cristalito entre esses pós. A presença de fases líquidas a altas temperaturas intensifica os mecanismos de difusão do óxido de magnésio, motivo pelo qual os pós de MgO + Aditivo M apresentam as maiores intensidades dos picos de difração para os pós de MgO. Em nenhum dos difratogramas foi observada a presença de fases secundárias, mesmo em pequenas concentrações, inclusive nas amostras com aditivos. Ou seja, o processo de mistura a seco pode não ter levado à formação de outras fases que não as de óxido de magnésio. Se presentes, estariam em concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento, abaixo de 5%. Tal característica é importante, pois estas fases secundárias poderiam comprometer as propriedades deste cimento.

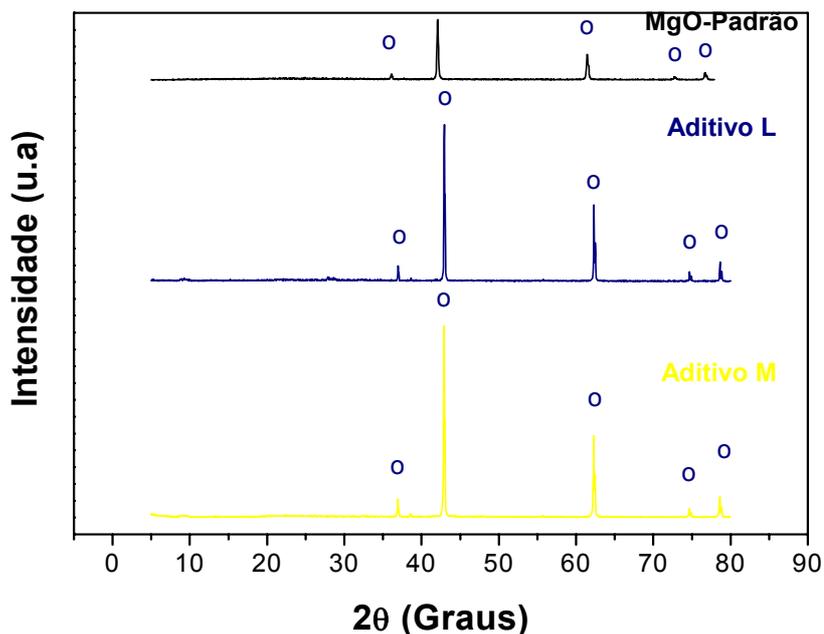


Figura 4.54 Difratomogramas de raios X dos pós de MgO: padrão, MgO + Aditivo L e MgO + Aditivo M calcinados à 1100 °C/2h. Fase: o – óxido de magnésio.

A Figura 4.55 mostra a distribuição granulométrica de dois pós de MgO, o padrão e o com aditivo L, ambos calcinados à 1100 °C/2h. Como era de se esperar, a presença dos aditivos favoreceu a diminuição na porcentagem de finos retidos e passantes pela peneira de menor abertura (malha 325 mesh). Contudo esperava-se que os pós de MgO padrão, por possuírem maior área superficial e maior tendência a aglomeração, fossem mais facilmente retidos pelas peneiras de maior abertura, mesmo possuindo menor tamanho de partículas. Por outro lado, a presença de aditivos, por ativarem mecanismos de pré-sinterização a menores temperaturas formaram agregados de difícil desagregação. Tal fato foi o responsável pela maior porcentagem de “grossos” nos pós aditivados, o que levou a maior tendência a exudação dos cimentos preparados com estes pós.

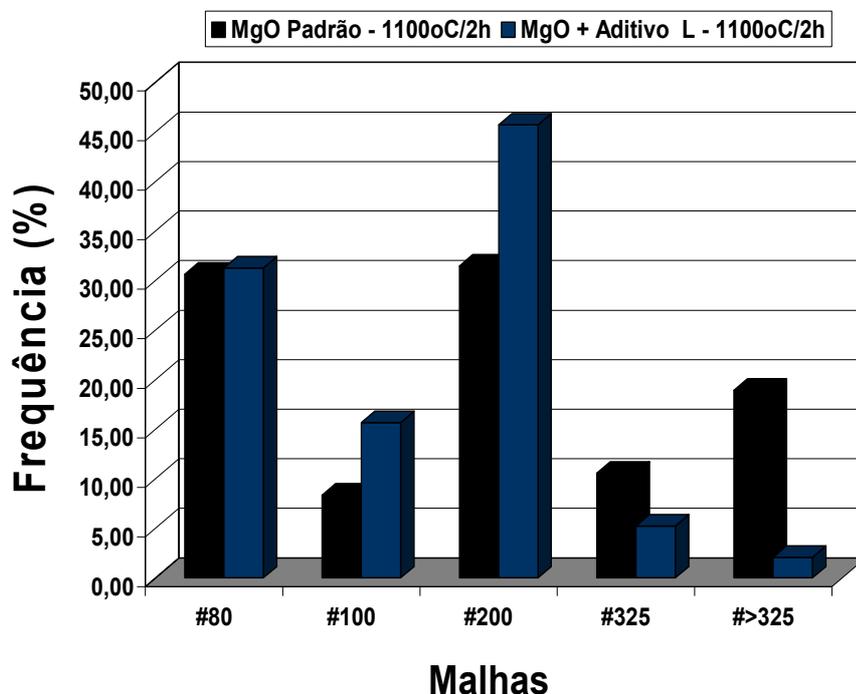


Figura 4.55 Distribuição Granulométrica dos pós de MgO com e sem aditivo L, após calcinação à 1100 °C/2h.

Pela Figura 4.56 observa-se que os pós de MgO+ Aditivo M são os que apresentam maiores tamanhos de partículas. Na Figura 4.56-a, nota-se que as partículas destes pós apresentam-se num estágio bem avançado de sinterização à 1100 °C/2h, com a presença de contornos bem definidos entre as partículas. A Figura 4.56-b é uma imagem da Figura 4.56-a com elétrons retroespalhados (BSE). Comparando-se as duas figuras, nota-se a presença de uma fase líquida nos contornos entre as partículas. Foi esse líquido formado durante a calcinação que possibilitou o aumento tanto do tamanho médio das partículas (Figura 4.56) quanto da sua cristalinidade (Figura 4.54), o mesmo comportamento ocorrendo para o pó com aditivo L.

Por outro lado, a calcinação do MgO padrão ocorreu via estado sólido, devido a elevada pureza da matéria prima empregada (óxido obtido por

precipitação) e em virtude da característica refratária do MgO. Desta forma, há uma relação direta entre o tempo de início de reação (Figura 4.53) e o tamanho médio de partículas observado na Figura 4.56.

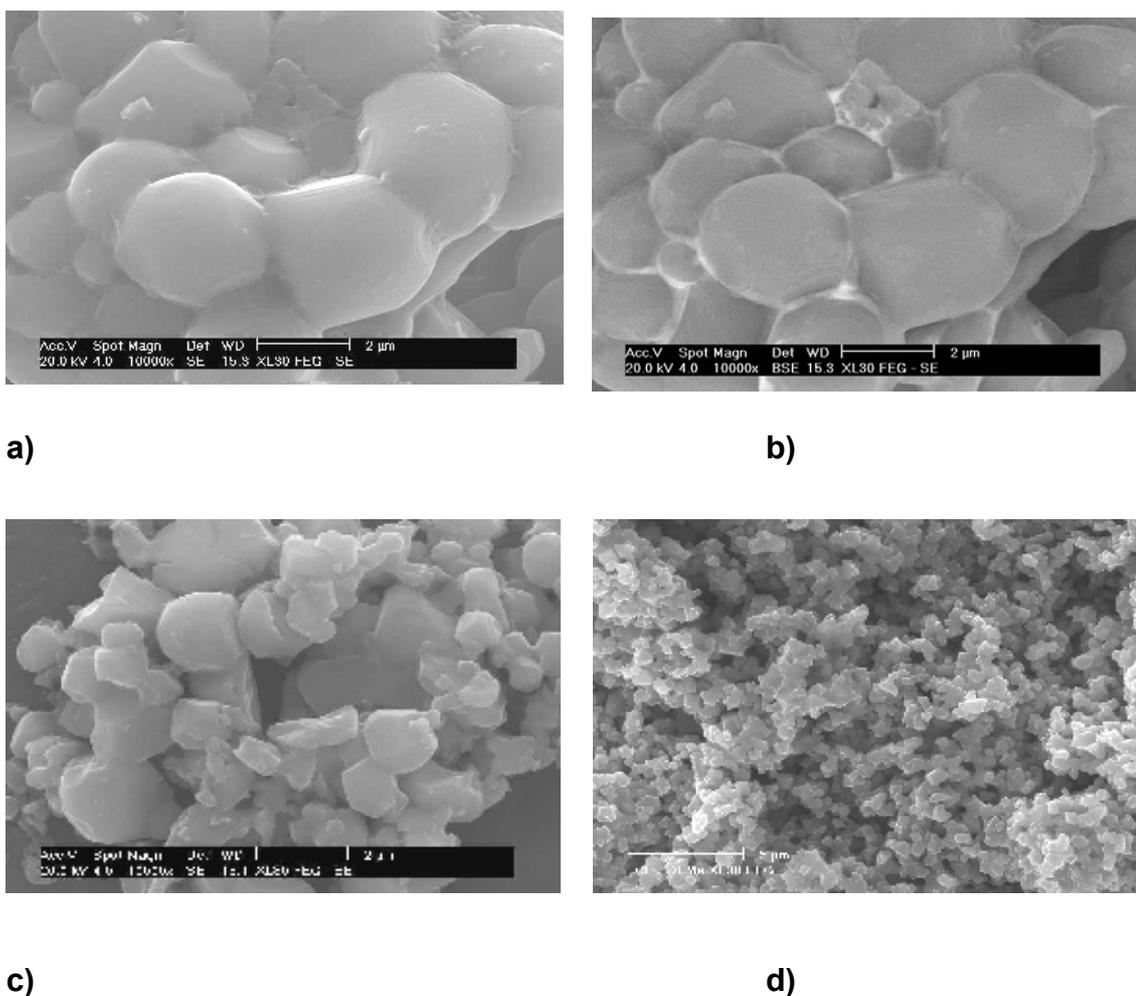


Figura 4.56 Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO: a) MgO + Aditivo M (imagem com SE); b) MgO + Aditivo M (imagem com BSE); c) MgO + Aditivo L (imagem com SE); d) MgO padrão (imagem com SE). (10.000 X)

As curvas da Figura 4.57 mostram que os pós de MgO com a presença de aditivos apresentam um maior tamanho médio de partículas se comparado

aos pós sem aditivos. Esse resultado já era esperado, de acordo com as micrografias da Figura 4.56. Comparando-se as Figuras 4.56 e 4.57, observa-se que a passagem dos pós em peneira malha 100 mesh, seguida de sua dispersão em ultra-som por três minutos, não foi capaz de destruir tanto os aglomerados quanto os micro-agregados presentes nesses pós. Vale destacar que os pós com aditivo L apresentaram também uma distribuição de tamanhos de partículas mais larga se comparada a dos pós de MgO padrão. A mistura a seco dos aditivos com o óxido de magnésio pode ser uma das responsáveis por tal distribuição. Isso porque por ser um método de homogeneização menos eficiente que a mistura a úmido, haveria provavelmente nos pós aditivados regiões com gradientes na concentração de aditivos. Estes gradientes levariam a variações na taxa de crescimentos de partículas e, portanto na distribuição final de tamanhos das partículas dos pós calcinados.

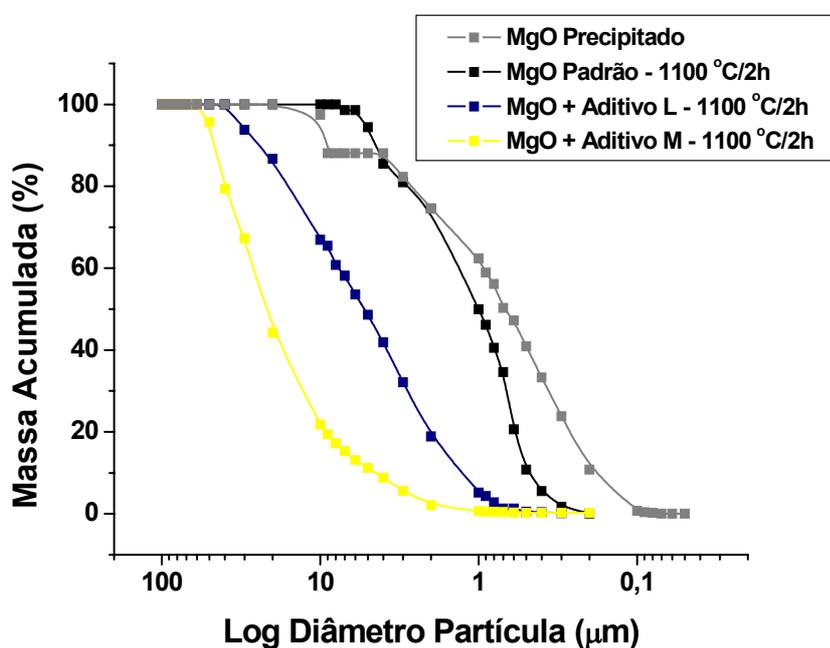


Figura 4.57 Distribuição de tamanho de partícula dos pós de MgO: MgO precipitado sem calcinação; MgO padrão calcinado à 1100 °C/2h; MgO + Aditivo L calcinado a 1100 °C/2h; MgO + Aditivo M calcinado à 1100 °C/2h.

Os resultados de área superficial específica só vem a ratificar a alta sensibilidade que o MgO possui para a diminuição de sua área superficial na presença de diferentes aditivos (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 Área superficial específica dos pós de MgO com diferentes aditivos.

Tipo de MgO	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
Precipitado	46,02
MgO Padrão (1100 °C/2h)	7,87
MgO+ Aditivo A (1100 °C/2h)	7,14
MgO+ Aditivo C (1100 °C/2h)	6,10
MgO+ Aditivo D (1100 °C/2h)	5,60
MgO+ Aditivo E (1100 °C/2h)	1,52
MgO+ Aditivo F (1100 °C/2h)	4,76
MgO+ Aditivo G (1100 °C/2h)	1,52
MgO+ Aditivo H (1100 °C/2h)	1,48
MgO+ Aditivo I (1100 °C/2h)	3,17
MgO+ Aditivo L (1100 °C/2h)	1,38
MgO+ Aditivo M (1100 °C/2h)	0,90

Já a Figura 4.58 foi obtida tomando por base o método proposto Singh et al [16] para a medida da solubilidade dos pós de MgO numa solução de fosfatos. Nota-se que os pós de MgO+ Aditivo L calcinados à 1100 °C/2h possuem menor solubilidade que os pós de MgO padrão calcinados à diferentes temperaturas. Como visto isso é uma decorrência da sua menor área superficial específica (Tabela 4.8), maior cristalinidade (Figura 4.54) e maior tamanho médio das partículas (Figuras 4.56 e 4.57).

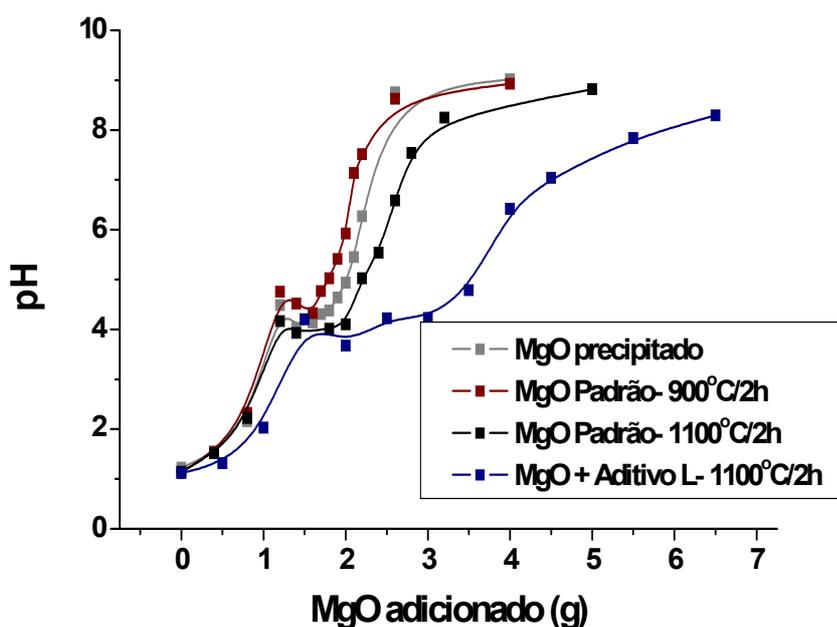


Figura 4.58 Curvas de pH em função da adição de MgO. Com MgO padrão calcinado em diferentes temperaturas e com MgO + Aditivo L calcinado à 1100 °C/2h.

As Figuras 4.59 e 4.60 mostram respectivamente as curvas de porcentagem de retração linear de queima (% $RI_q$ ) e de taxa de retração linear de queima dos pós de MgO prensados e não calcinados, com e sem aditivo L. Ambas as amostras apresentavam os mesmos valores de densidade aparente ( $1,26 \text{ g/cm}^3$ ).

Observa-se que para a composição com aditivo L, à temperaturas em torno de 800 °C, há um rápido aumento tanto na taxa quanto na retração linear de queima. Isto porque em torno desta temperatura deve-se iniciar a formação de fases líquidas que auxiliam nos mecanismos de sinterização desse corpo. Para a composição sem aditivos, observa-se uma taxa e um valor de retração linear de queima muito menor que a da amostra com aditivo, onde os mecanismos de sinterização seriam somente ativados a temperaturas em torno de 950° C. Ou seja, os aditivos estariam cumprindo o papel a que foram designados: de promover a formação de líquidos e levar ao crescimento das partículas de MgO, diminuir a área superficial específica destes pós e aumentar o tempo de pega dos cimentos.

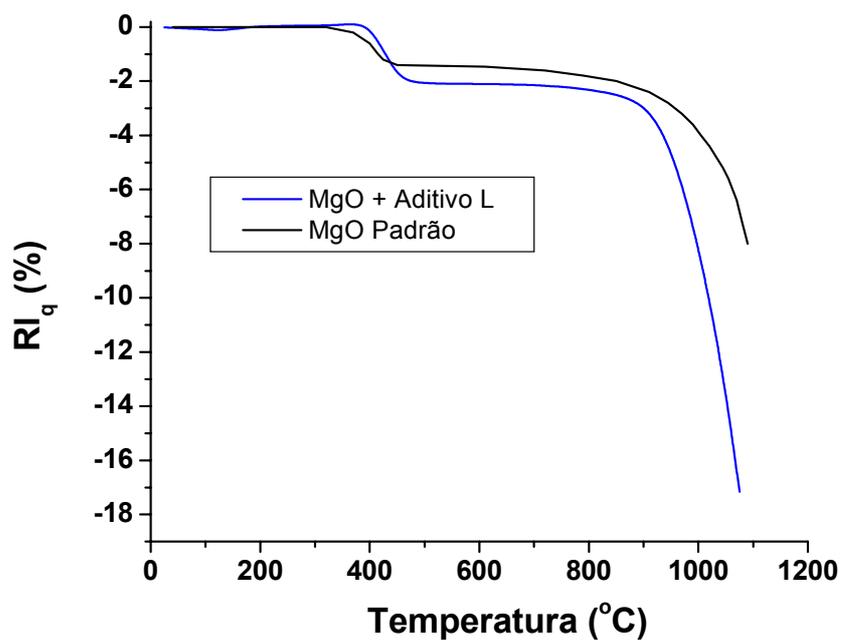


Figura 4.59 Curvas de % RI<sub>q</sub> versus Temperatura (°C) para o MgO padrão e o MgO + Aditivo L.

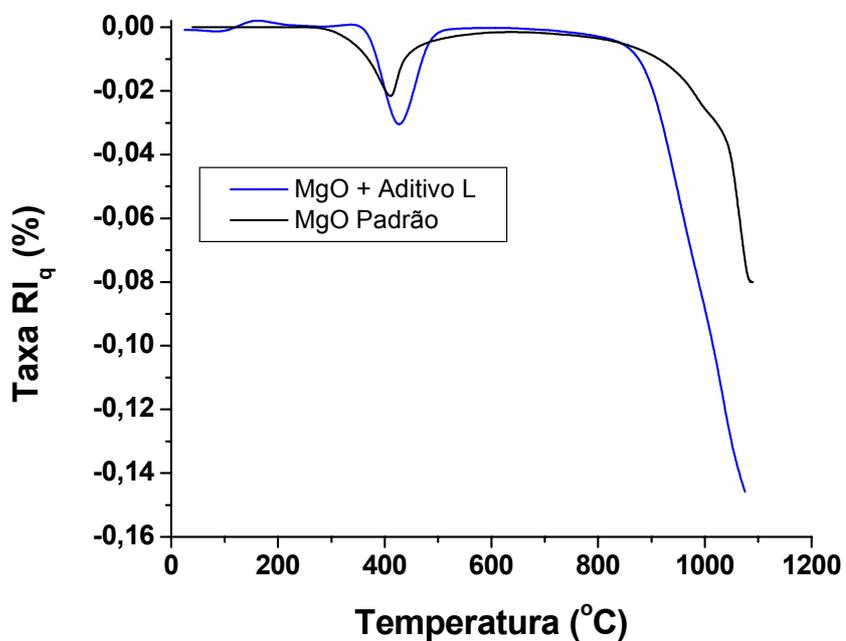


Figura 4.60 Curvas de Taxa de RI<sub>q</sub> (%) versus Temperatura (°C) para o MgO padrão e o MgO + Aditivo L.

Contudo dentre os aditivos testados, não existe um que possa ser tido como o melhor. A escolha do “melhor” ou do “pior” é relativa e deve ser feita com base em inúmeros critérios. Entre eles o custo das matérias primas, os valores de tempo de reação (pega), de densidade aparente, de resistência mecânica, entre outros. A Tabela 4.9 mostra que os valores de densidade aparente e absorção de água dos cimentos variam em função do tipo de aditivo empregado ao MgO. Ou seja, partindo-se da formulação padrão de cimento (composição C\_04 com 60% de água e 15% de retardantes), a adição de diferentes aditivos ao óxido de magnésio pode levar a cimentos tanto densos quanto muito porosos, como é o caso específico do cimento padrão.

Tabela 4.9 %AA e DA dos cimentos produzidos a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com os diferentes aditivos.

Composição C_04 com	AA dos cimentos (%)	DA do cimento (g/cm <sup>3</sup> )
MgO Padrão	11,28	1,45
Aditivo A	9,87	1,48
Aditivo B	4,50	1,63
Aditivo C	2,58	1,76
Aditivo D	2,02	1,82
Aditivo E	2,24	2,13
Aditivo F	3,50	1,86
Aditivo G	2,24	2,09
Aditivo H	2,67	2,07
Aditivo I	3,38	1,91
Aditivo J	2,38	2,12
Aditivo L	1,28	2,00
Aditivo M	1,10	2,21

A Figura 4.61 mostra os resultados de porosimetria de mercúrio de alguns destes cimentos. Pode-se observar que existe uma íntima relação entre os resultados da Tabela 4.9 e os obtidos na Figura 4.61. Vale destacar que os aditivos possuem o benefício de diminuir a porosidade aberta dos cimentos de fosfato de magnésio, com maior intensidade que a conseguida pelo aumento na temperatura de calcinação dos pós de MgO (Figura 4.19) ou pela adição de maiores concentrações de retardante (Figura 4.51). Tal fato levou a um aumento significativo na resistência mecânica desse material, como será visto mais adiante. Outra vantagem dos aditivos foi a diminuição no volume de poros de maior tamanho, o que não ocorreu em composições com maiores concentrações de ácido bórico (Figura 4.51). A distribuição mais larga no tamanho de suas partículas do MgO, associado ao maior tempo de pega dos seus cimentos seriam as causas da menor porosidade aberta dos cimentos aditivados.

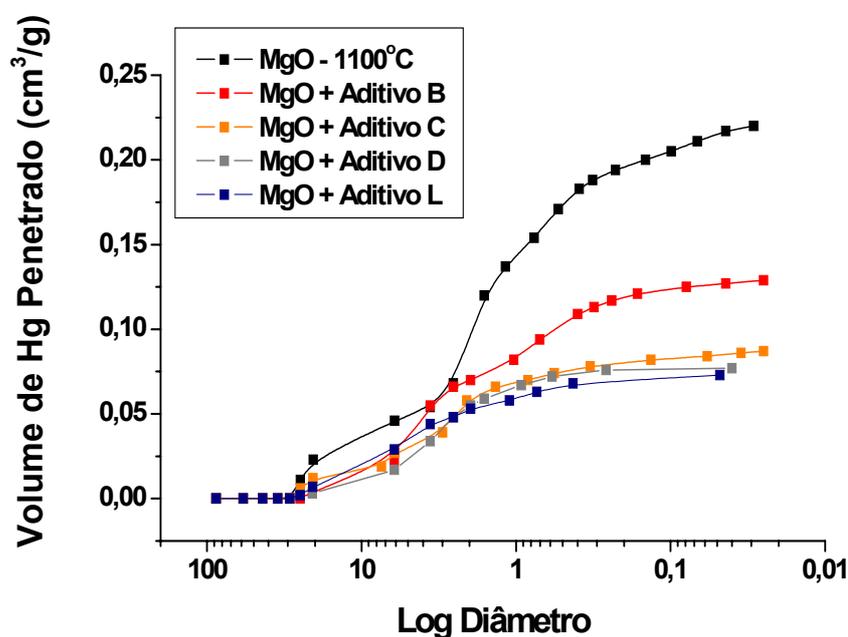


Figura 4.61 Porosimetria de mercúrio dos cimentos com MgO aditivado, com base na composição C\_04 e com 15% de retardante.

A Figura 4.62 mostra comparativamente os difratogramas de raios X dos cimentos preparados a partir de pós de MgO com e sem aditivo L. Pode-se observar que a presença do aditivo L favoreceu o desaparecimento da fase dittmarita, em virtude do maior tempo para desenvolvimento e formação das fases hidratadas neste cimento (maior tempo de reação). Além disso, a aditivação do MgO proporcionou uma diminuição na intensidade dos picos de difração da struvita. A presença dos aditivos então poderia estar levando a cimentos com menor quantidade de fases hidratadas ou estas fases possuíam menor cristalinidade se comparadas às do cimento padrão. Este último comportamento parece improvável, dado o maior tempo disponível para o desenvolvimento microestrutural dos cimentos com MgO aditivado (maior tempo de pega). Assim, acredita-se que a presença dos aditivos esteja favorecendo a diminuição da quantidade de fases hidratadas, uma vez que para serem formadas, há a necessidade que o MgO seja solubilizado. A Figura 4.58 mostrou que essa solubilização é menor para os pós aditivados.

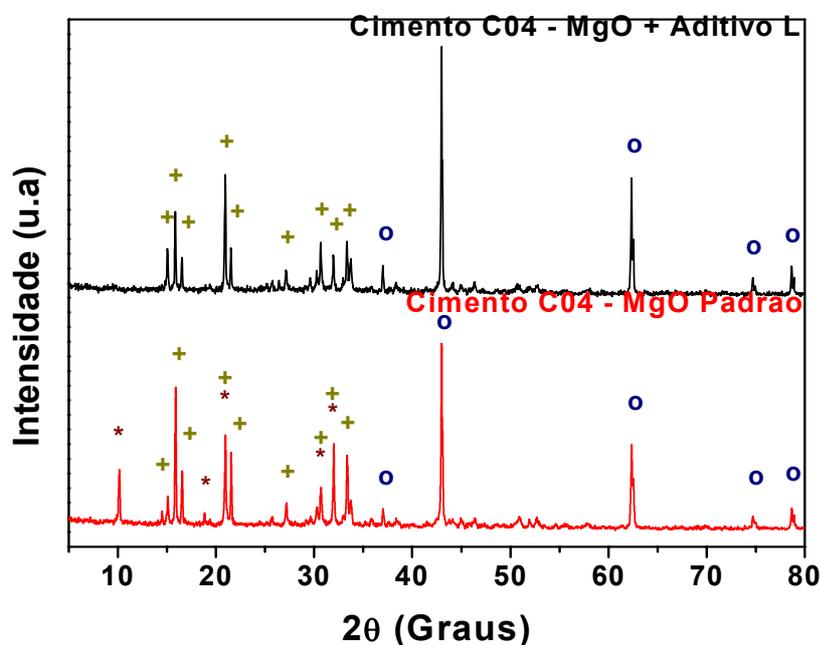


Figura 4.62 Difratogramas de raios X das composições de cimentos de fosfato de magnésio com base na C\_04 e preparadas a partir da adição de MgO com e sem aditivo L. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.63 mostra os resultados de espectroscopia de infravermelho dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C, com e sem aditivo L.

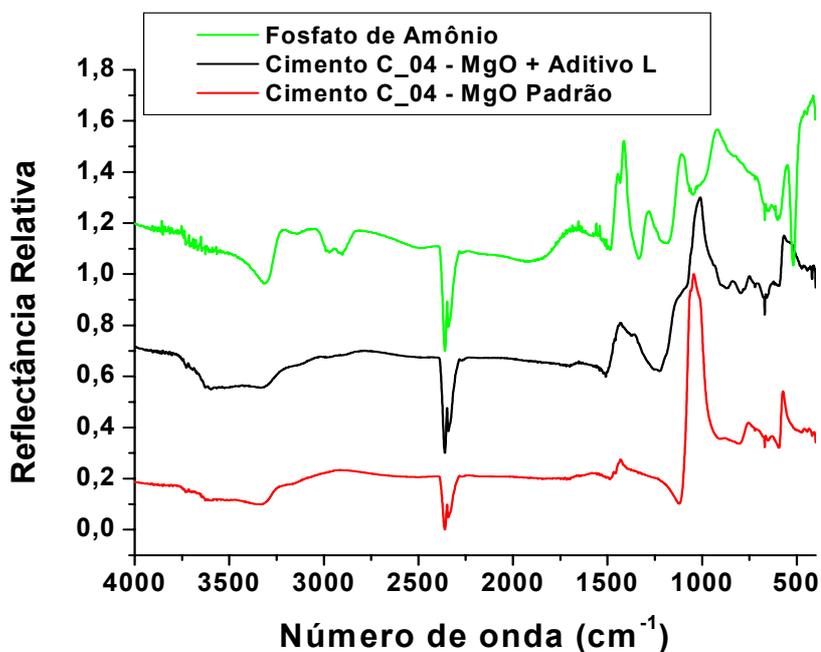


Figura 4.63 IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C, com e sem aditivo L.

Pode-se observar pelos espectros de IV que a presença dos aditivos favoreceu um aumento na intensidade do pico associado às vibrações de deformação angular no plano  $\delta$  (P-OH) dos grupos fosfato ( $1195\text{ cm}^{-1}$ ). Houve também um aumento no pico referente às vibrações internas de estiramento das moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  do cimento ( $3625\text{ cm}^{-1}$ ) e do pico associado às vibrações de deformação angular  $\nu_4$  dos grupos  $\text{NH}_4^+$  ( $1505\text{ cm}^{-1}$ ). Isso é um indicativo da maior cristalinidade das fases hidratadas do cimento com MgO aditivado.

Ou seja, os resultados da Figura 4.63 dão sustentação ao suposto na Figura 4.62, de que as amostras com aditivos apresentam menor concentração de fases hidratadas. Se não fossem as diferenças de concentração nessas

fases hidratadas, os picos de difração associados a struvita nos cimentos aditivados teriam maior intensidade, dada a sua maior cristalinidade, o que não ocorreu.

A Tabela 4.10 mostra os valores de resistência mecânica a compressão dos cimentos de fosfato de magnésio, preparados a partir de pós de MgO com e sem aditivo L. Como pode ser visto, a resistência mecânica dos cimentos produzidos com este aditivo é cerca de 9 vezes maior que a do cimento padrão. Ou seja, a diminuição da porosidade aberta e o aumento do tempo de pega (medido indiretamente por pirometria de infravermelho) seriam os responsáveis pelo aumento da resistência mecânica do cimento com MgO aditivado.

Tabela 4.10 Resistência mecânica à compressão dos cimentos (composição C\_04) preparados a partir de pós de MgO com e sem aditivo L – com 15% de retardante e 60% H<sub>2</sub>O.

	RM (MPa)
Cimento C_04 com MgO Padrão	3,40 ± 0,40
Cimento C_04 com MgO + Aditivo L	30,11 ± 3,1

Vale destacar que desde o início do presente trabalho, buscaram-se composições com elevada resistência mecânica, baixa porosidade aberta e alto tempo de pega. O estudo da presença dos aditivos possibilitou uma sensível melhora nas propriedades deste cimento, mesmo a escolha dos aditivos sendo feita de forma totalmente aleatória.

Com o intuito melhorar ainda mais essas propriedades, foram selecionados outros aditivos de uma maneira mais criteriosa. De posse de diagramas de equilíbrio disponíveis na literatura [39], escolheram-se matérias primas que quando misturadas formavam eutéticos com baixos pontos de fusão (composições N à Q). Isto na tentativa de se diminuir ainda mais a área

superficial dos pós de MgO. A Figura 4.64 mostra o efeito dessas aditivações no tempo de início de reação desses cimentos. Para efeito de comparação é mostrada também as curvas das amostras preparadas a partir dos pós de MgO com os aditivos L e M.

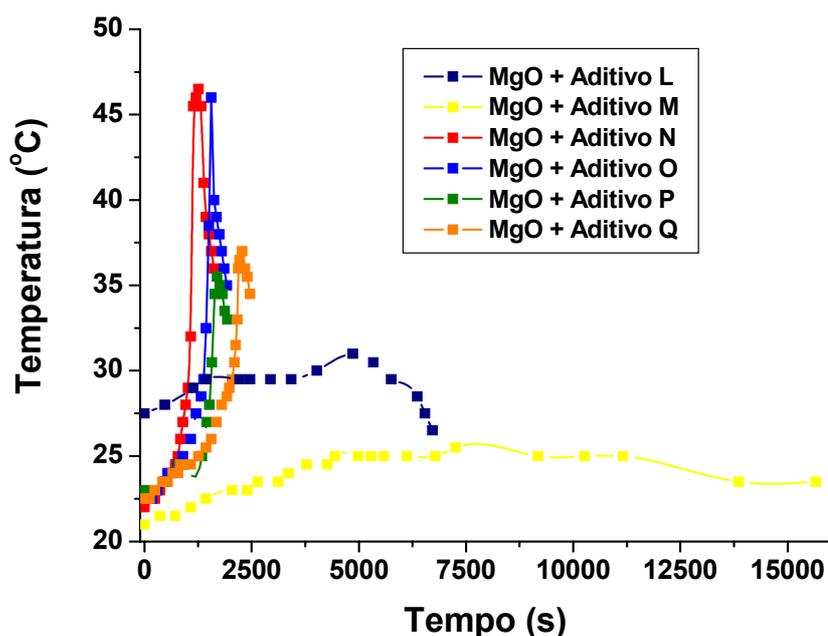


Figura 4.64 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação dos cimentos da composição C\_04, preparados a partir de pós de MgO com diferentes aditivos calcinados à 1100 °C/2h. Amostras com 15% de retardantes e teor de H<sub>2</sub>O de 60%.

A Tabela 4.11 mostra a temperatura teórica de formação de líquidos para cada um dos eutéticos destes aditivos.

Tabela 4.11 Temperatura de formação de líquido eutético para os sistemas utilizados.

Aditivo	Temperatura do eutético (°C)
N	547
O	390
P	460
Q	540

Pode-se observar pela Tabela 4.11 que a temperatura teórica desses eutéticos é bastante baixa, provavelmente menor que a do aditivo L, como pôde ser visto através das curvas de retração obtidas por dilatométrica. Mesmo assim, esses aditivos, em maiores concentrações como no caso do aditivo Q (1% em mol), não foram efetivos para o aumento do tempo de pega, se comparados aos aditivos L e M. A explicação para isso pode ser obtida ao se analisar a Tabela 4.12, que mostra os valores de área superficial específica para os novos aditivos (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 Área superficial específica dos pós de MgO calcinados após a adição de elementos formadores de líquido eutético.

Tipo de MgO	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
Precipitado	46,02
MgO Padrão (1100 °C/2h)	7,87
MgO+ Aditivo L (1100 °C/2h)	1,38
MgO+ Aditivo M (1100 °C/2h)	0,90
MgO+ Aditivo N (1100 °C/2h)	6,01
MgO+ Aditivo O (1100 °C/2h)	5,32
MgO+ Aditivo P (1100 °C/2h)	4,20
MgO+ Aditivo Q (1100 °C/2h)	2,97

Tal fato contribuiu para os maiores valores de %AA das amostras dos cimentos preparados a partir desses pós (Tabela 4.13).

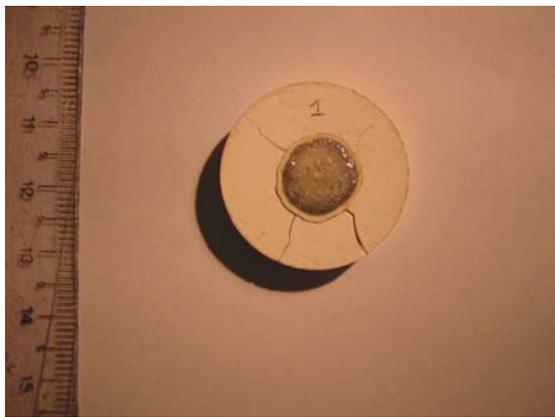
Tabela 4.13 %AA e DA dos cimentos (composição C\_04) produzidos a partir de pós de MgO calcinados após a adição de diferentes formadores de líquidos eutéticos.

Composição C_04 com	AA dos cimentos (%)	D.A do cimento (g/cm <sup>3</sup> )
MgO Padrão	11,28	1,45
MgO + Aditivo L	1,28	2,00
MgO + Aditivo M	1,10	2,21
MgO + Aditivo N	3,20	1,61
MgO + Aditivo O	3,15	1,72
MgO + Aditivo P	2,68	1,72
MgO + Aditivo Q	2,38	1,86

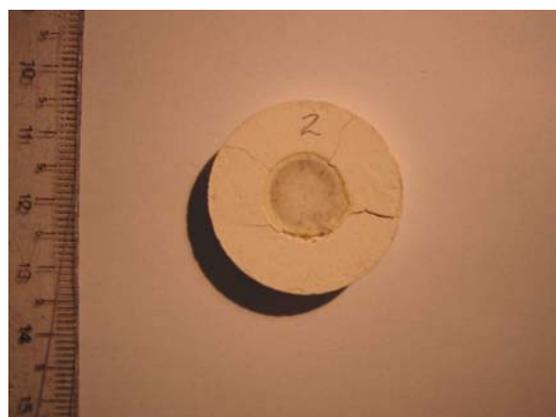
Sabe-se que para o processo de sinterização por fase líquida ser eficiente, deve haver uma alta solubilidade da matriz sólida (MgO), na fase líquida formada. É necessária ainda uma alta molhabilidade do líquido na superfície das partículas deste óxido. Com base nos resultados até o momento obtidos, a fase líquida destes novos aditivos ou possui menor solubilidade na matriz de MgO ou menor molhabilidade se comparada à fase líquida formada a partir dos aditivos L e M. Pode-se assim considerar que a escolha desses novos aditivos não foi bem sucedida, apesar da baixa temperatura dos seus eutéticos.

A Figura 4.65 é uma tentativa de se explicar o porquê deste comportamento. Esta figura mostra de que forma ocorre a fusão de um corpo de prova de aditivo L sobre uma pastilha de MgO prensada e sem aditivo. Pode-se observar que a 650 °C (Figura 4.65-a) já há a formação de fase líquida, mas dada a sua elevada viscosidade pouco molha a superfície da

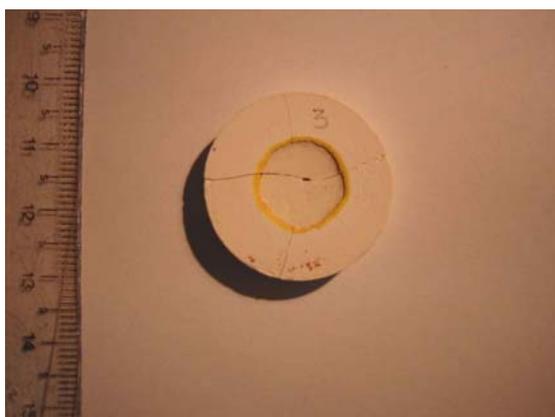
pastilha de MgO. A 750 °C este líquido encontra-se totalmente formado e penetra intensamente no interior da peça, conforme pode ser visto pela Figura 4.65-b. Esta temperatura é bem próxima a de início dos processos de sinterização observados para a amostra de MgO com aditivo L nas Figuras 4.59 e 4.60. A medida que esta temperatura aumenta (Figuras 4.65-c e 4.65-d), maior é penetração do líquido, acabando por resultar na fragmentação do corpo de prova, dada a grande quantidade de aditivo sobre a pastilha de óxido de magnésio.



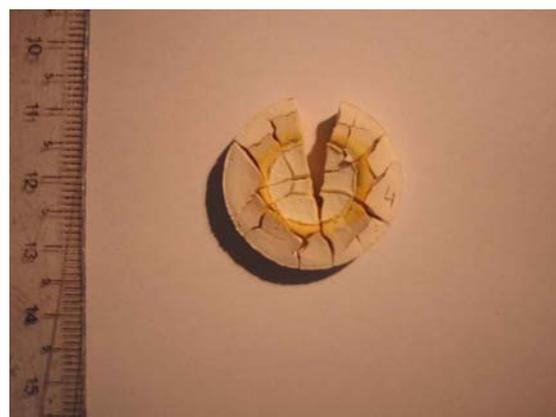
a)



b)



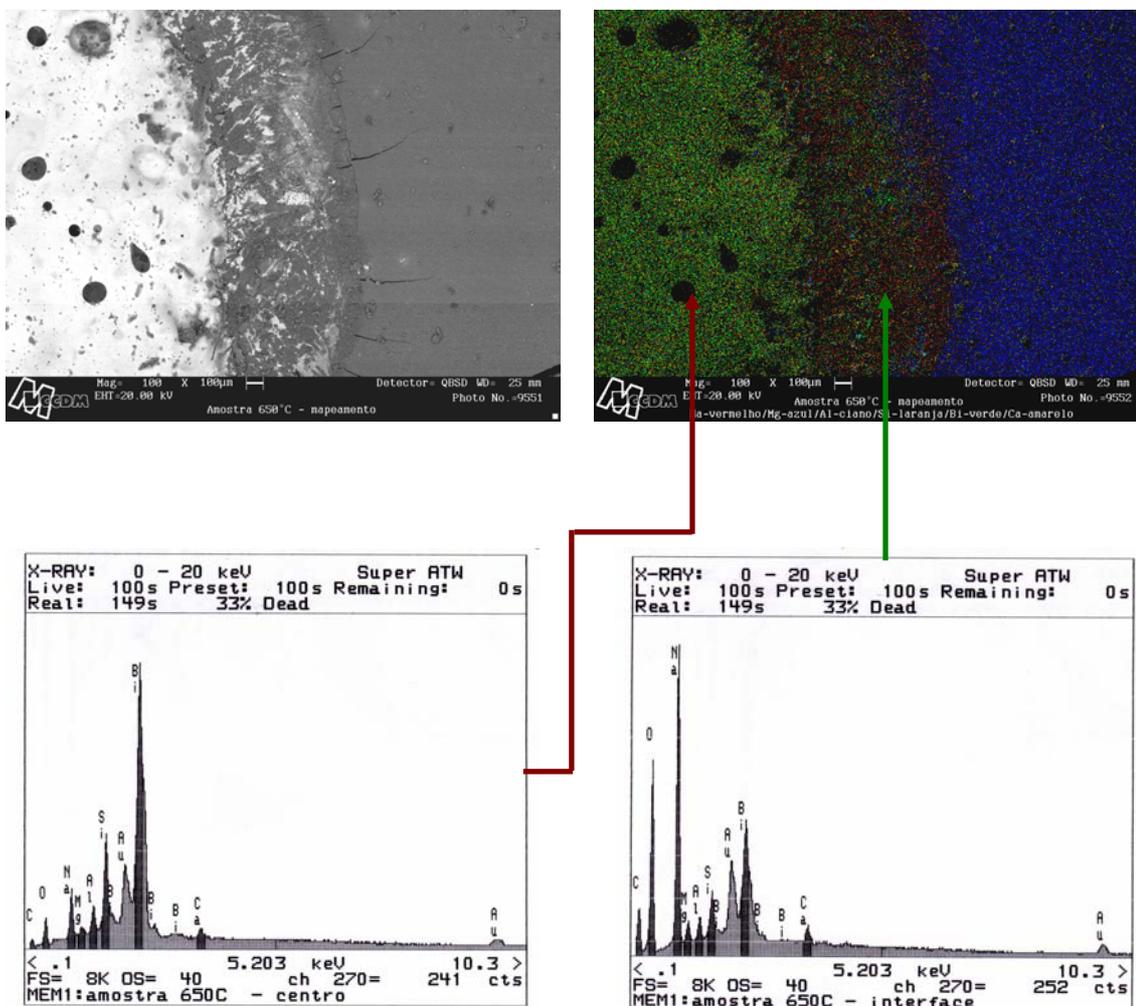
c)



d)

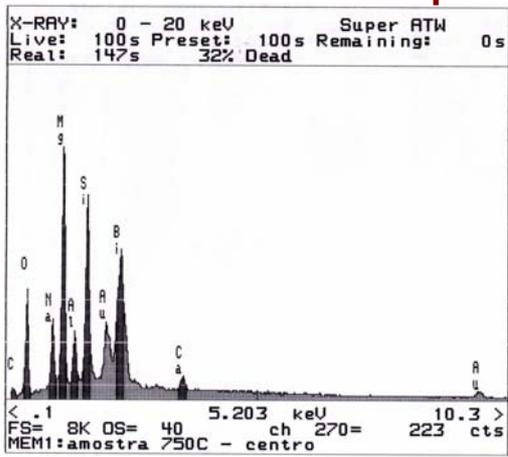
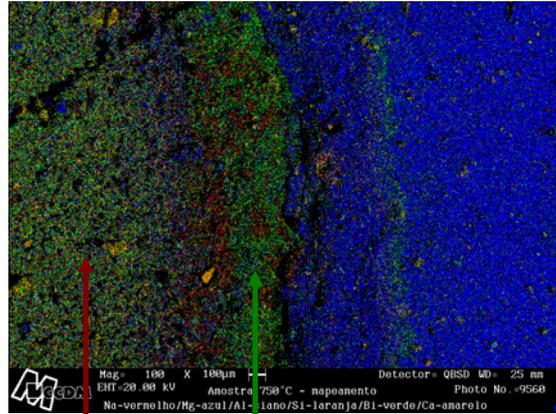
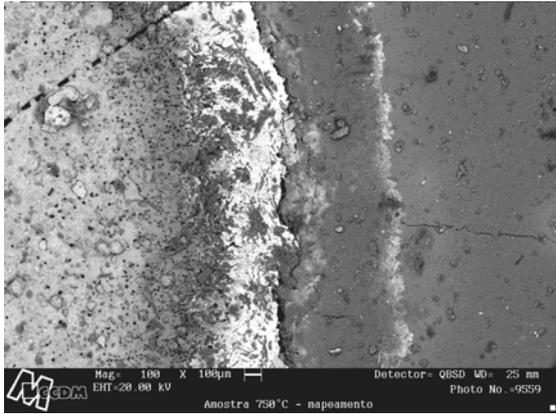
Figura 4.65 – Pastilhas de aditivo L sobre pastilhas de MgO, calcinadas a: a) 650 °C; b) 750 °C/2h, c) 850 °C, d) 1100 °C.

A Figura 4.66 mostra o resultado deste teste, após mapeamento das amostras realizado em ensaio de por microscopia eletrônica de varredura.

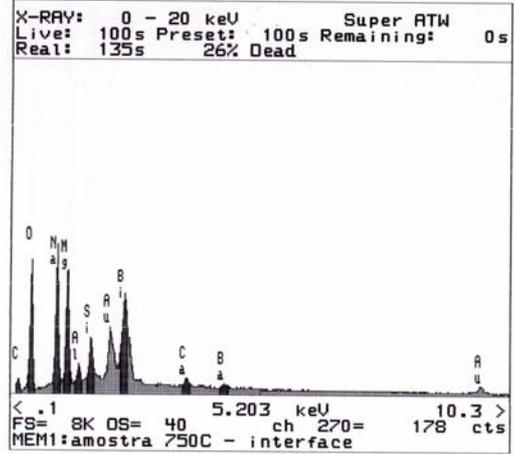


a)

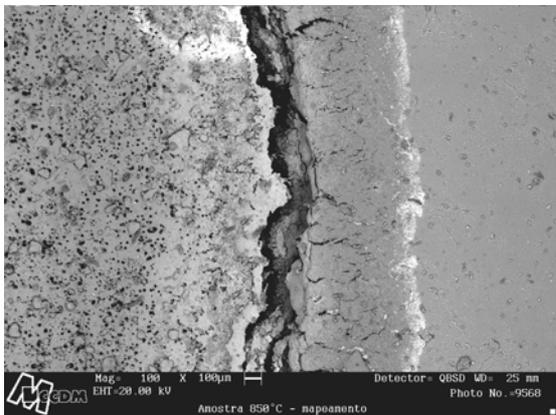
b)



c)



d)



e)

f)

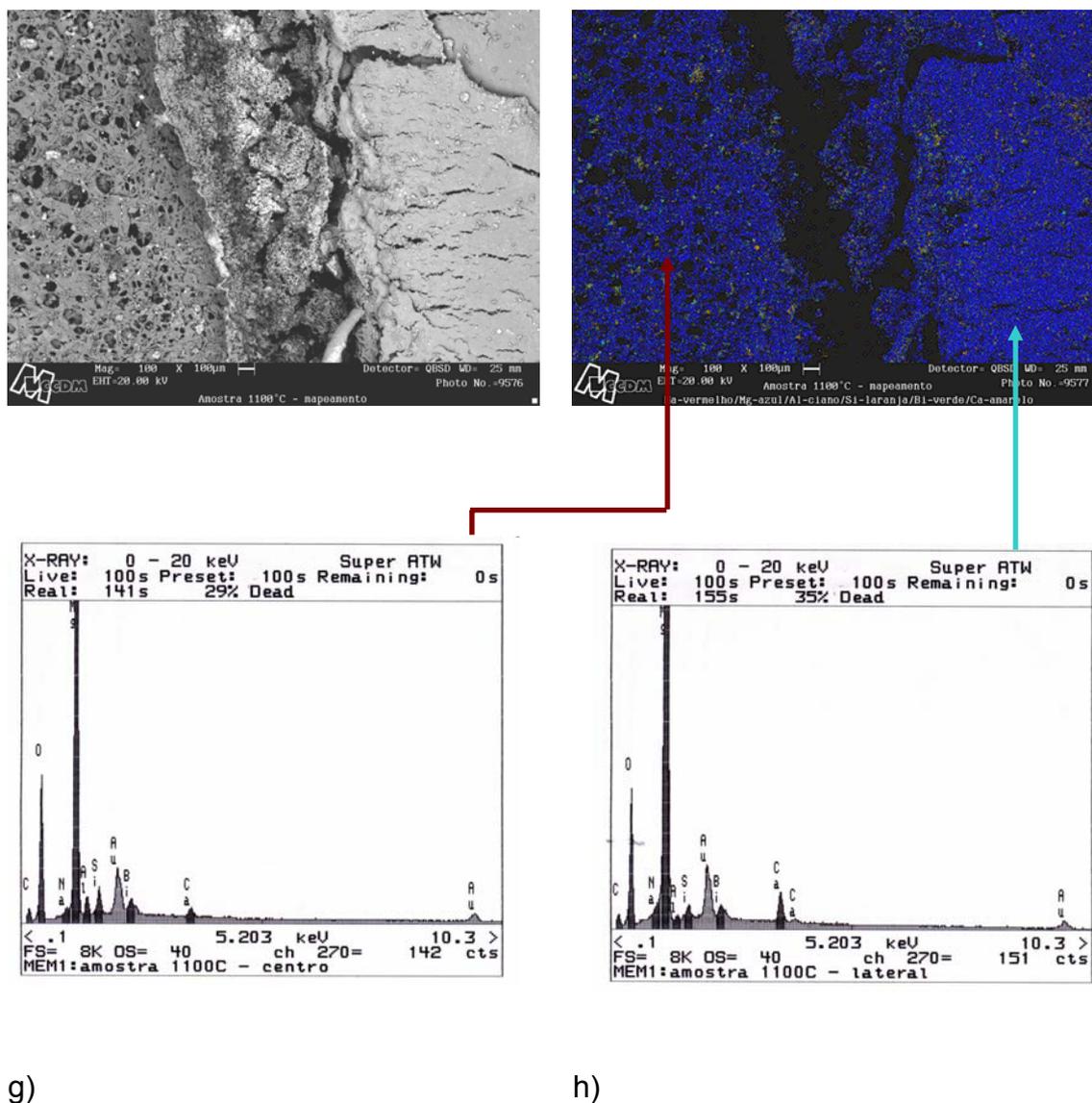


Figura 4.66 Mapeamento de pastilha de aditivo L sobre pastilha de MgO, calcinada a diferentes temperaturas e obtidas em ensaio por microscopia eletrônica de varredura (MEV): a) 650 °C (imagem BSE), b) 650 °C (mapeamento), c) 750 °C (imagem BSE), d) 750 °C (mapeamento), e) 850 °C (imagem BSE), f) 850 °C (mapeamento), g) 1100 °C (imagem BSE) e h) 1100 °C (mapeamento). Legenda: → centro; → interface; → lateral.

Na temperatura de início de formação do líquido, a 650 °C (Figura 4.66-a), este não se encontra suficientemente homogêneo, com duas regiões bem definidas. O aditivo é formado pela mistura de três matérias primas disponíveis no mercado formadoras de fase líquida a altas temperaturas. O fato de essas matérias primas serem misturadas a seco poderia ser uma das causas dessa segregação. Da análise da Figura 4.66-b, nota-se que a matéria prima rica em íons  $\text{Na}^+$  é principal responsável pela molhabilidade inicial das partículas de  $\text{MgO}$ . A medida em que se aumenta a temperatura de queima, a matéria prima rica em íons  $\text{Bi}^{+3}$  passa a ser a principal responsável pelos mecanismos de molhamento e pré-sinterização destas partículas (Figuras 4.66-d e 4.66-f). Por fim, em temperaturas ainda maiores, há a penetração total do líquido no interior da amostra. Os resultados do mapeamento sugerem a importância de se ter íons bismuto entre os componentes do aditivo, como é o caso do aditivo L e M.

Já a Figura 4.67 mostra de que forma ocorre a fusão de um corpo de prova com aditivo Q sobre uma pastilha de  $\text{MgO}$  prensado (sem aditivo). Comparando-se as Figuras 4.65 e 4.67 nota-se que a fase líquida do aditivo L possui maior molhabilidade que a do aditivo Q.

A Figura 4.68 mostra o resultado deste teste, após mapeamento da peça realizado em ensaio de por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que mesmo a elevadas temperaturas, o molhamento do líquido sobre a pastilha de  $\text{MgO}$  é parcial, não havendo a penetração deste líquido no interior da amostra, mesmo à 1100 °C. Tal fato só vem a confirmar que nem sempre uma baixa temperatura de eutético é um indicativo da boa qualidade do aditivo. Para ser eficiente, o aditivo deve apresentar uma alta molhabilidade sobre as partículas do pó presente, no caso o óxido de magnésio.



a)



b)

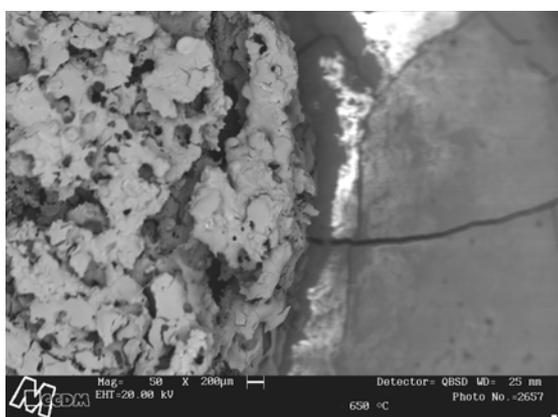


c)

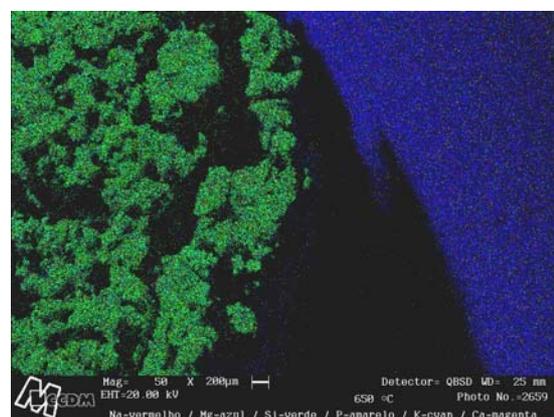


d)

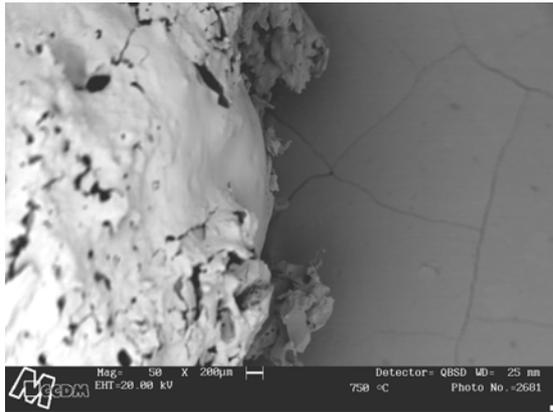
Figura 4.67 Pastilhas de aditivo Q sobre pastilhas de MgO, calcinadas a: a) 650 °C; b) 750 °C/2h, c) 850 °C, d) 1100 °C.



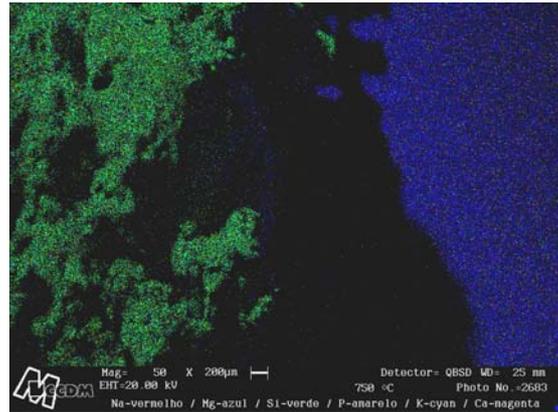
a)



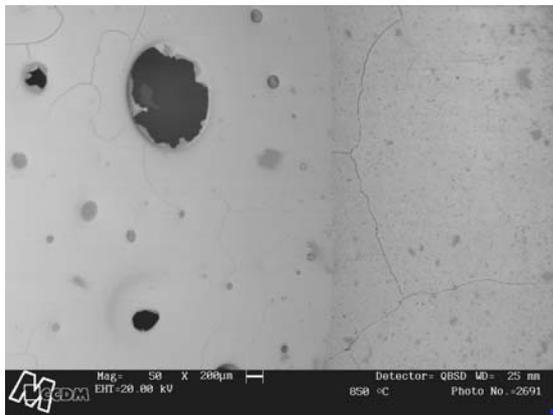
b)



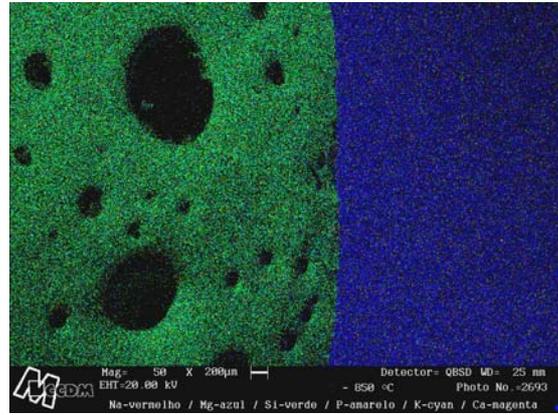
c)



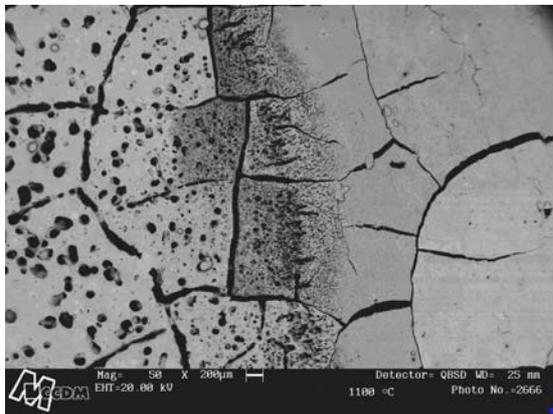
d)



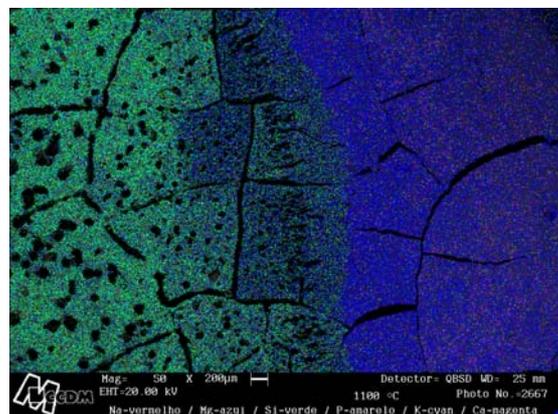
e)



f)



g)



h)

Figura 4.68 Mapeamento de pastilha de aditivo Q sobre pastilha de MgO, calcinada a diferentes temperaturas e obtidas em ensaio por MEV: a) 650 °C (imagem BSE), b) 650 °C (mapeamento), c) 750 °C (imagem BSE), d) 750 °C (mapeamento), e) 850 °C (imagem BSE), f) 850 °C (mapeamento), g) 1100 °C (imagem BSE) e h) 1100 °C (mapeamento).

A baixa eficiência do aditivo Q pode também ser constatada pelas curvas de porcentagem de retração linear de queima ( $\%RI_q$ ) e de taxa de retração linear de queima das Figuras 4.69 e 4.70. Ambas as amostras possuíam mesmos valores de densidade aparente ( $1,26 \text{ g/cm}^3$ ). Observa-se que a maior molhabilidade do aditivo L levou a maior retração linear de queima de sua amostra, mesmo o aditivo Q estando em maiores concentrações (1% em mol). A falta de molhabilidade do aditivo Q evitou que a sua amostra apresentasse retração linear de queima à menores temperaturas, pois como visto se trata de um aditivo de baixa temperatura de eutético. Como era de se esperar, a amostra sem aditivos foi a que apresentou menor retração linear de queima.

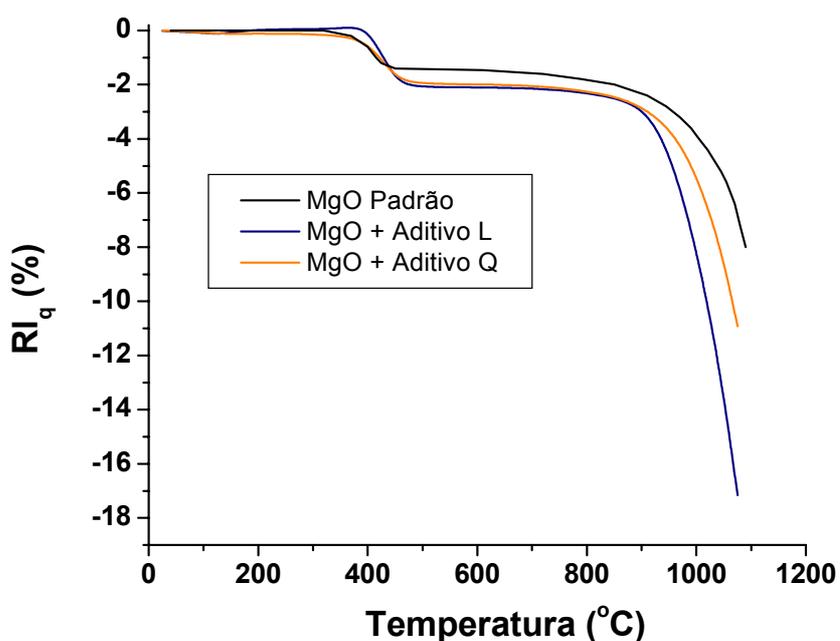


Figura 4.69 Curvas de  $\% RI_q$  versus Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para amostras de MgO com e sem aditivos L e Q.

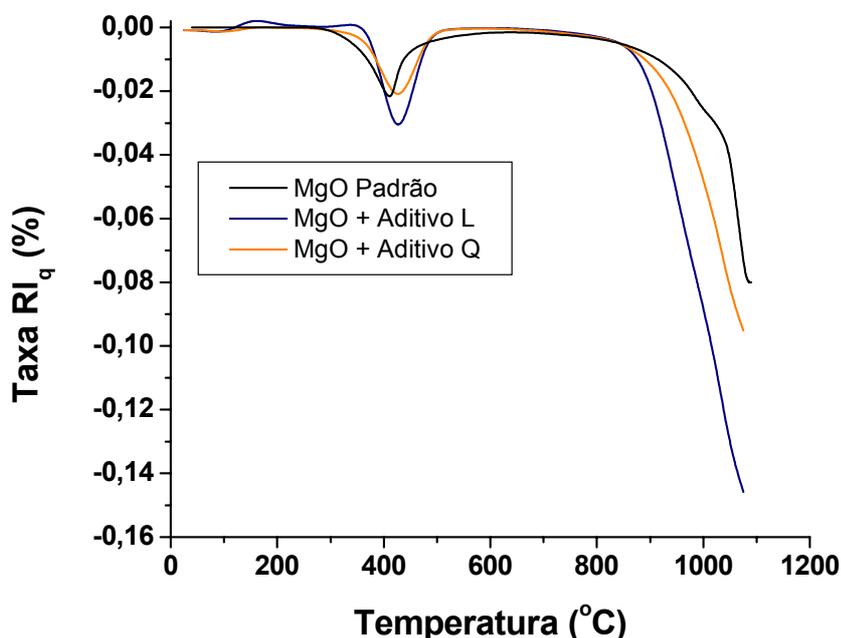
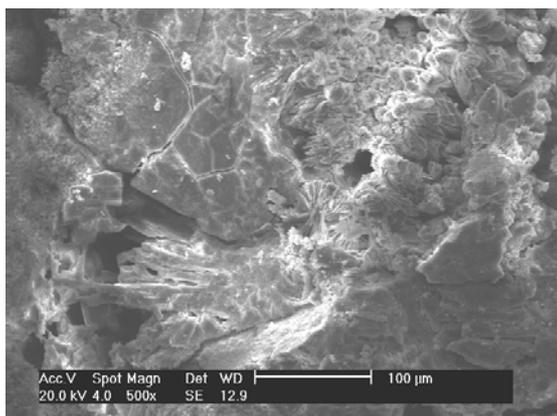


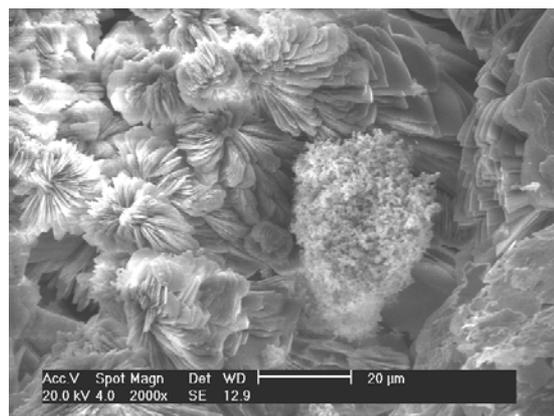
Figura 4.70 Curvas de Taxa- $RI_q$  (%) versus Temperatura ( $^{\circ}C$ ) para amostras de MgO com e sem aditivos L e Q.

As Figuras 4.71 e 4.72 mostram respectivamente as micrografias dos cimentos da composição C\_04 preparados a partir dos pós de MgO calcinados com e sem o aditivo L. Comparando-se as Figuras 4.71-a e 4.72-a, nota-se que a presença do aditivo L levou a obtenção de corpos bem mais densos e sem a presença de poros de grandes tamanhos. Tal resultado está de acordo com o verificado na Figura 4.61 que mostrou um menor volume de poros de grandes tamanhos (entre 25 e 5  $\mu m$ ) para o cimento com MgO aditivado. Comparando-se as Figuras 4.71-d e 4.72-c observa-se cristais de struvita bem mais nítidos para a composição com aditivos, ou seja, aparentemente mais cristalinos, estando de acordo com os resultados discutidos na Figura 4.63. Tal comportamento era esperado dado o maior tempo para o desenvolvimento microestrutural da composição aditivada, de maior tempo de início de reação (Figura 4.53). Pela Figura 4.71-b nota-se a forte presença no cimento sem

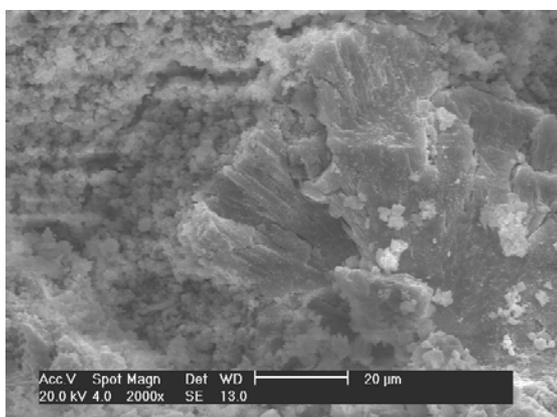
aditivo da fase ditmarita, não detectada para o cimento com aditivo L, de acordo, portanto com o verificado pela Figura 4.62. Como já discutido, acredita-se que a amostra sem aditivo foi a que apresentou a maior concentração de ditmarita.



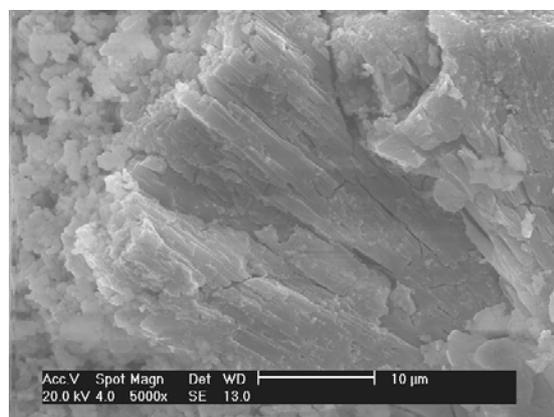
a)



b)

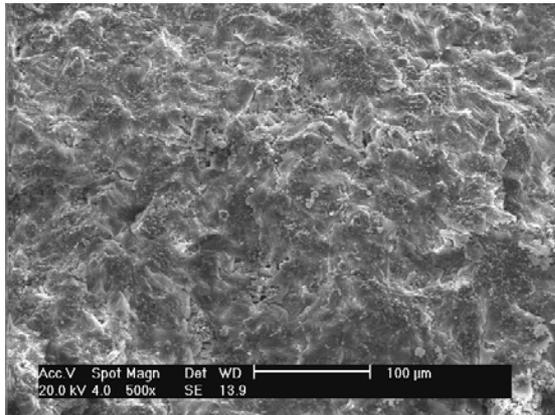


c)

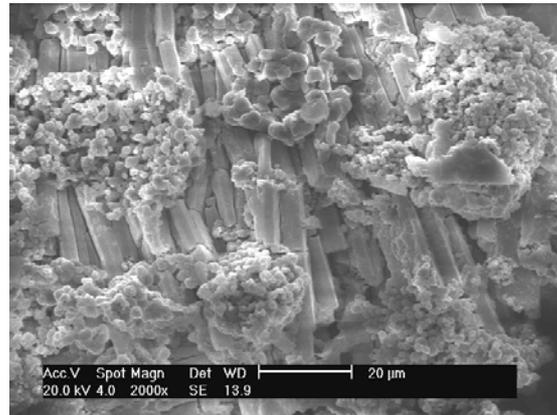


d)

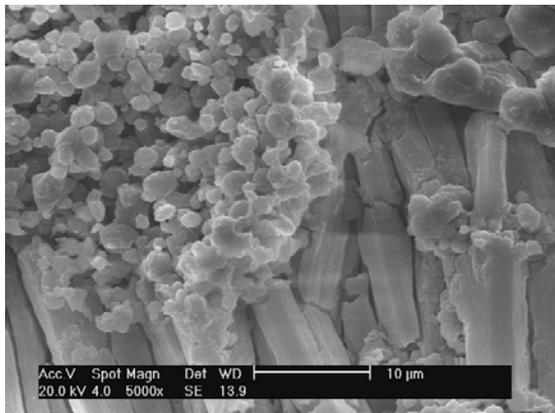
Figura 4.71 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da composição C\_04, preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, sem a presença do aditivo L: a) 500x; b) 2000x ; c) 2000x; d) 5000x (imagens com SE).



a)



b)



c)

Figura 4.72 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da composição C\_04, preparados a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com 0,5% em mol de aditivo L: a) 500x; b) 2000x ; d) 5000x (imagens com SE).

Em virtude dos resultados então apresentados, o aditivo L foi o escolhido como padrão para novos desenvolvimentos neste cimento. Isso porque levou a pós com baixa área superficial e a cimentos com alto tempo de reação (pega) e baixa porosidade aberta. As Figuras a seguir mostram de que forma diferentes variáveis afetam as propriedades dos cimentos com aditivo L.

As Figura 4.73 e 4.74 mostram respectivamente as curvas de tempo versus temperatura de início de reação para os cimentos preparados a partir dos pós de MgO, com e sem aditivo L, com diferentes concentrações de retardantes.

Observa-se que o efeito do retardante sobre o tempo de reação foi intensificado nas amostras com aditivos, o que é uma vantagem. Isso em virtude da menor área superficial dos pós aditivados, motivo pelo qual o excesso de retardantes é maior nestes cimentos. Vale destacar que a diminuição da temperatura da superfície destas peças está relacionada ao maior tempo para a formação das suas fases hidratadas, o que favoreceu uma maior dissipação do calor. O controle desta temperatura é de fundamental importância, pois se elevada, pode levar a degradação das fases hidratadas formadas.

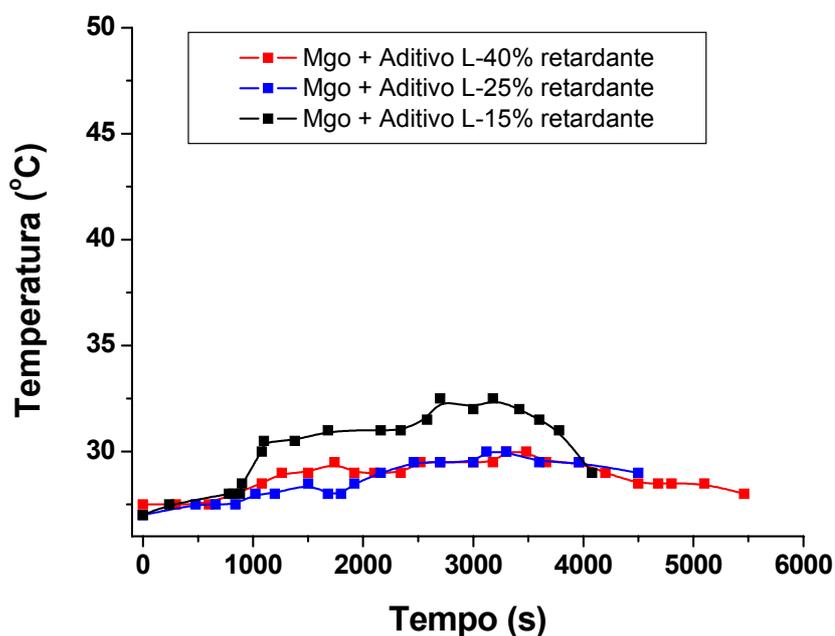


Figura 4.73 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO calcinados com aditivo L à 1100 °C/2h e com diferentes concentrações de retardante (com base na C\_04 com 60% H<sub>2</sub>O).

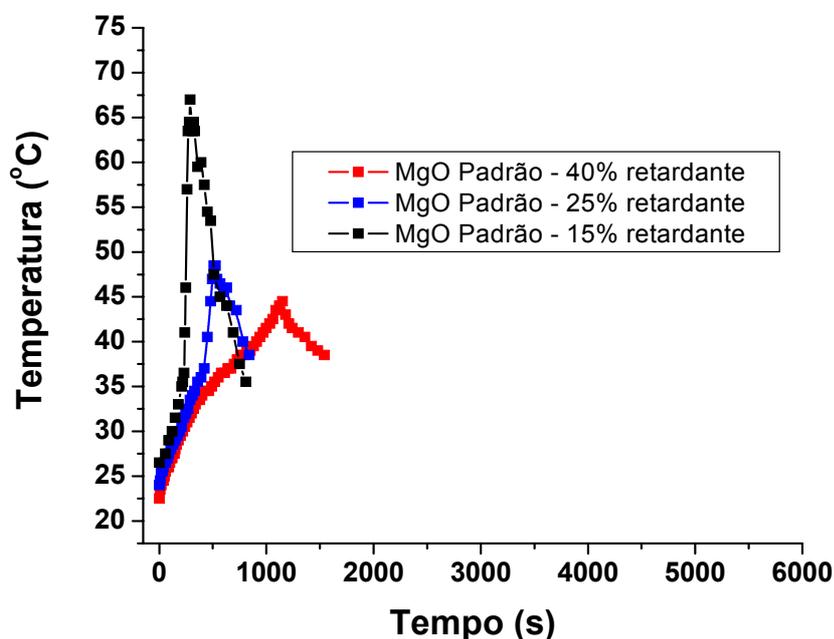


Figura 4.74 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO padrão calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de retardante (com base na C\_04 com 60% H<sub>2</sub>O).

A Figura 4.75 mostra os difratogramas de raios X das composições da Figura 4.73. Adições sucessivas de retardantes contribuíram para a diminuição da intensidade dos picos referentes ao óxido de magnésio, dando evidências de que tais adições levaram a um ligeiro aumento na concentração de struvita. Vale destacar que em nenhuma das amostras foi detectada a presença de dittmarita, fase encontrada nos cimentos com 10% e 15% de retardantes preparados a partir de pós de MgO sem aditivos (Figura 4.31). As altas concentrações de ADP da composição C\_04, a baixa porcentagem de água e os baixos tempos de reação foram os responsáveis pelo aparecimento da dittmarita nos cimentos com MgO sem aditivos. Nas amostras com MgO aditivado, houveram condições mais que propícias para a formação de struvita,

dado o maior tempo para o desenvolvimento microestrutural desses cimentos (maior tempo de pega).

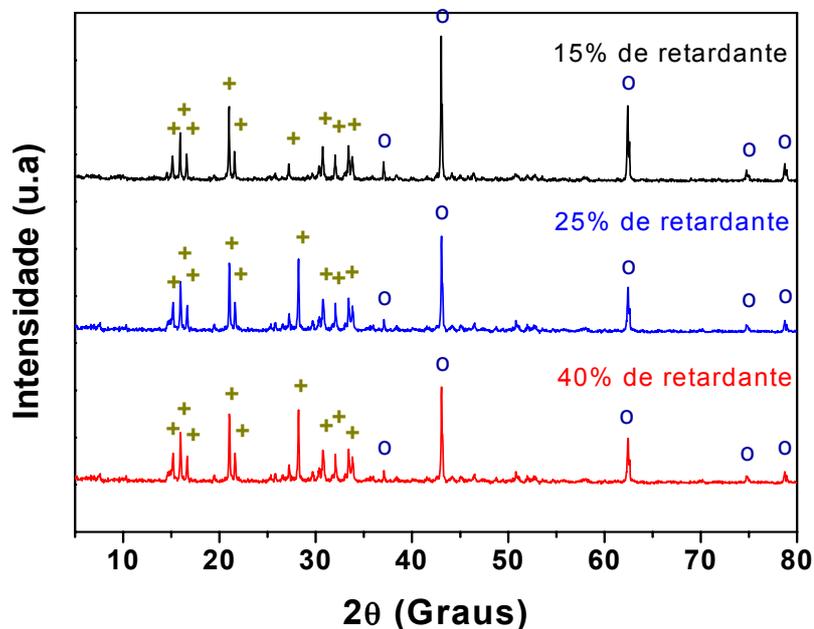


Figura 4.75 Difrátogramas de raios X das amostras de cimento com base em pós de MgO calcinados na presença do aditivo L, com diferentes concentrações de retardantes. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.76 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras com aditivo L e com diferentes concentrações de retardantes. Nota-se que a presença de quantidades crescentes de retardantes modificou a morfologia das fases hidratadas, antes cristalizadas na forma de agulhas para cristalização na forma de placas. Além disso, pode-se observar a maior concentração de fases hidratadas nas amostras com maior concentração de retardantes, como observado na Figura 4.75.

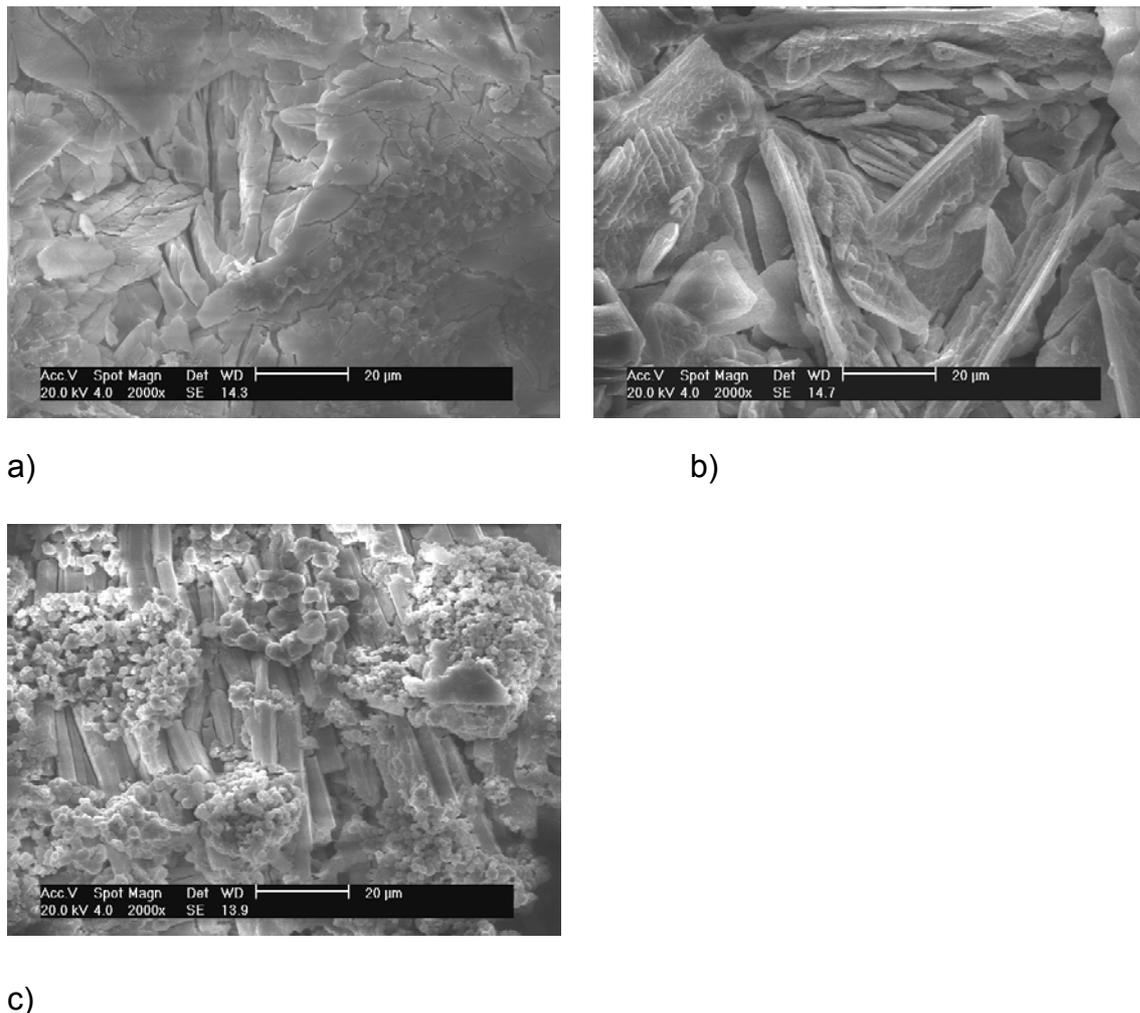


Figura 4.76 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da composição C\_04, preparados de pós de MgO com aditivo L, com diferentes concentrações de retardantes: a) 40% retardante; b) 25% retardante; c) 15% retardante.

A Figura 4.77 mostra os resultados de porosimetria de Hg das amostras com aditivo L, preparadas a partir da adição de quantidades crescentes de retardantes. No caso específico dos cimentos aditivados, estes foram preparados a partir de pós de MgO de mesma área superficial e com mesma concentração de água, não havendo portanto excesso de água para nenhuma das composições. O menor volume de Hg penetrado para as composições de maior concentração de retardantes seria então devido ao maior

empacotamento das fases hidratadas ao redor das partículas de MgO. Vale destacar que o empacotamento das partículas remanescentes de MgO continua sendo o principal responsável pela porosidade aberta nestes cimentos. Contudo um maior tempo para o desenvolvimento microestrutural parece contribuir também para esta densificação.

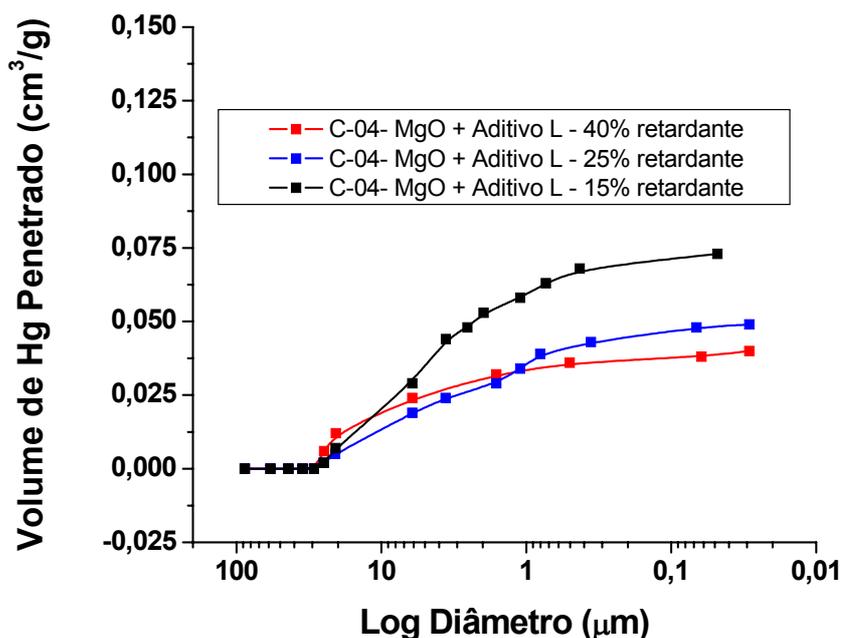


Figura 4.77 Porosimetria de Hg das amostras da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados com aditivo L à 1100 °C/2h, e com diferentes concentrações de retardantes.

Não houve grandes aumentos na resistência mecânica a compressão ao se elevar a concentração de retardantes, de  $30,11 \pm 3,1$  MPa para a amostra com 15% de ácido bórico para  $33,29 \pm 2,8$  MPa para a amostra com 40% de retardantes. Apesar do menor volume de poros abertos, o fato da cristalização ocorrer na forma de placas possivelmente comprometeu a resistência mecânica do cimento com 40% de ácido bórico. Desta forma, o aumento da concentração de retardantes não representou uma vantagem para o cimento

com MgO aditivado, pois o impacto no seu custo seria maior que os benefícios em termos de resistência mecânica e tempo de reação (pega).

A Figura 4.78 mostra as curvas de tempo de início de reação versus temperatura para os cimentos preparados a partir dos pós de MgO aditivados e calcinados a diferentes temperaturas.

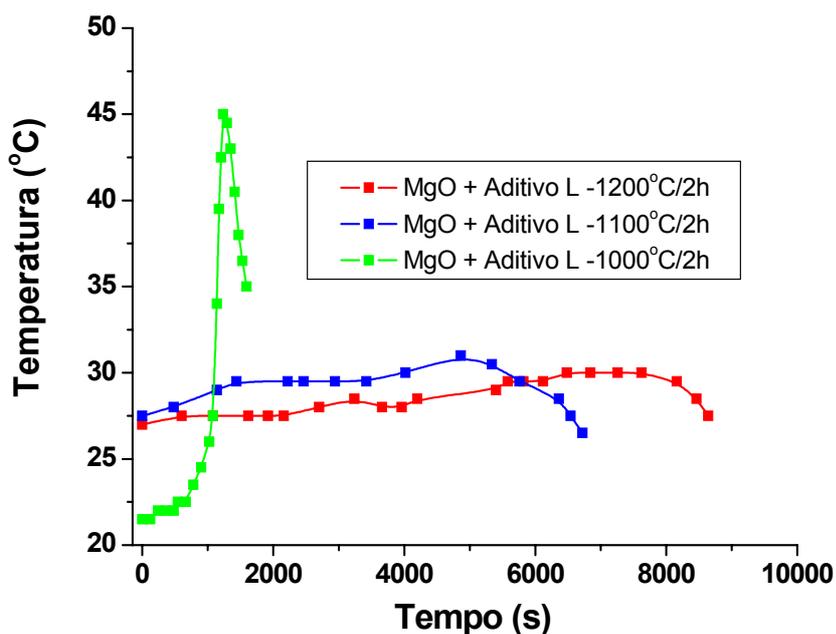


Figura 4.78 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO com aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas. (relação ácido bórico/MgO = 15% com 60% H<sub>2</sub>O).

Como era de se esperar, a temperatura na superfície das amostras diminuiu ao se aumentar a temperatura de calcinação do MgO aditivado. Vale destacar que somente a partir de 1100 °C é que os cimentos apresentaram tempos de início de reação (pega) adequados para mistura (maior que 60 minutos). Ou seja, sob o ponto de vista desta propriedade, para pós com tal concentração de aditivos (0,5% em mol), a diminuição da temperatura de calcinação não representou uma vantagem. A causa disso pode ser constatada

ao se analisar os resultados da Tabela 4.14, que mostra os resultados de área superficial específica dos pós de MgO com aditivo L calcinados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.14 Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas.

Tipo de MgO	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
MgO Padrão (1100 °C/2h)	7,87
MgO + Aditivo L (1000 °C/2h)	3,47
MgO+ Aditivo L (1100 °C/2h)	1,38
MgO+ Aditivo L (1200 °C/2h)	0,69

Como era de se esperar, o aumento da temperatura de calcinação promoveu uma diminuição na área superficial destes pós aditivados. Mas o MgO calcinado à 1000 °C apresentou área superficial específica bastante elevada se comparado à dos demais pós aditivados.

Na Tabela 4.15 nota-se ainda que a densidade real do MgO aditivado e calcinado à 1000 °C é a mesma do MgO padrão calcinado à 1100 °C, cujo cimento também apresentou valores bastante baixos para o tempo de pega (obtido indiretamente por ensaio de pirometria). Pela Figura 4.79 constata-se que há uma sensível diferença na cristalinidade entre esses pós, dada a maior intensidade dos picos de difração do pó aditivado e calcinado à 1200 °C/2h. Tudo isso contribuiu também para o baixo valor do tempo de reação (pega) do cimento preparado a partir de pós aditivados e calcinados à 1000 °C.

Tabela 4.15 Densidade real dos pós de MgO + Aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas e obtidos em ensaio por picnometria de He.

Tipo de MgO	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )
MgO Padrão (1100 °C/2h)	3,53
MgO + Aditivo L (1000 °C/2h)	3,53
MgO + Aditivo L (1100 °C/2h)	3,55
MgO + Aditivo L (1200 °C/2h)	3,56

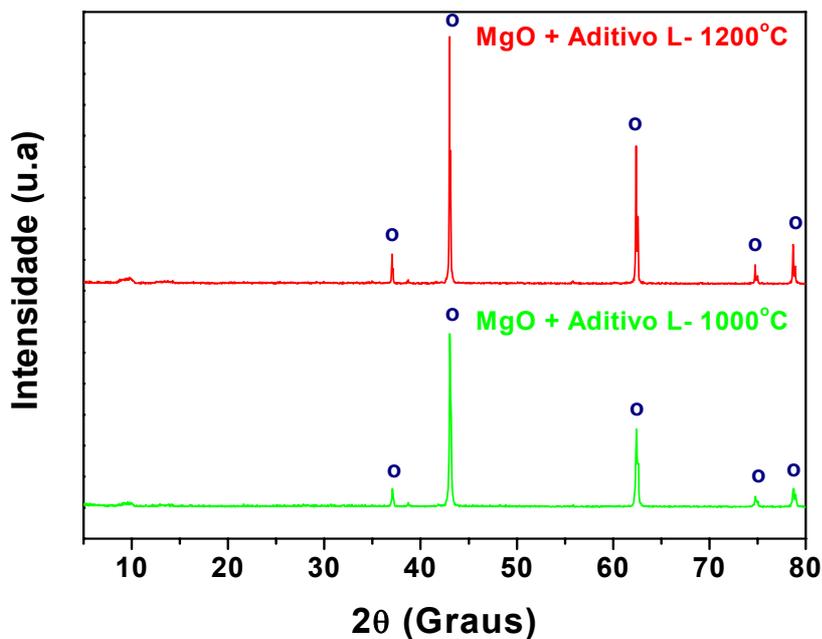


Figura 4.79 Difractogramas de raios X dos pós de MgO + Aditivo L calcinados à diferentes temperaturas. Fase: o – óxido de magnésio.

A Figura 4.80 mostra os difratogramas de raios-X dos respectivos cimentos preparados a partir dos pós aditivados e calcinados a diferentes temperaturas. Observa-se que o uso de pós calcinados à 1000 °C/2h levou ao aparecimento da fase dittmarita nestes cimentos. Tal fato está associado ao

menor tempo para desenvolvimento microestrutural dos cimentos que empregam pós calcinados à esta temperatura. Mesmo assim, a quantidade de ditmarita formada foi provavelmente menor que a do cimento padrão preparado com MgO calcinado à 1100 °C/2h.

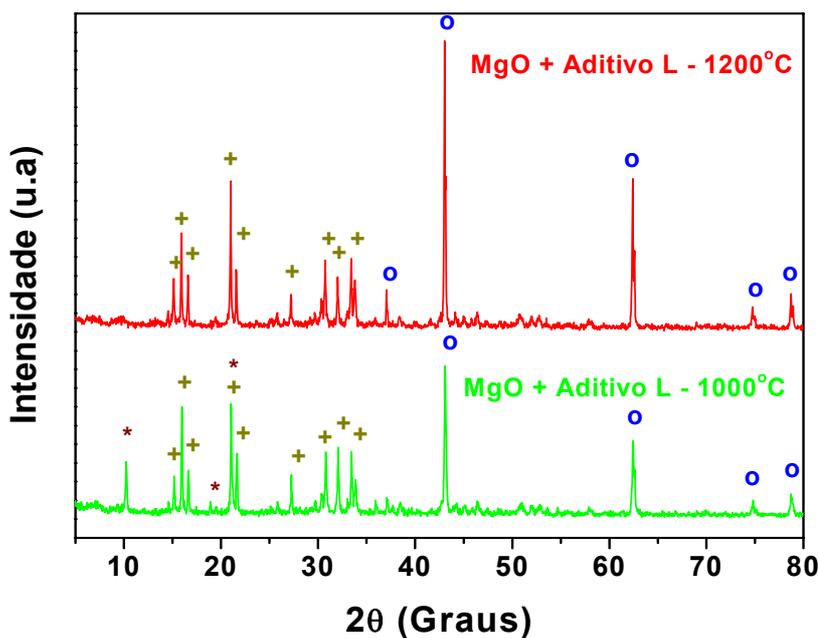


Figura 4.80 - Difractogramas de raios X dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas. Fases: + - struvita; \* - ditmarita; o – óxido de magnésio.

Na Figura 4.81 observa-se que o aumento da temperatura de calcinação definiu ainda mais os picos referentes as vibrações das moléculas de água ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ), dos grupos fosfato ( $1175$ ,  $1045$ ,  $590$  e  $510\text{ cm}^{-1}$ ) e amônia ( $3325$  e  $1485\text{ cm}^{-1}$ ) dos cimentos aditivados. Ou seja, por estes resultados nota-se que as fases hidratadas dos cimentos preparados a partir de pós aditivados e calcinados a maiores temperaturas apresentam maior cristalinidade.

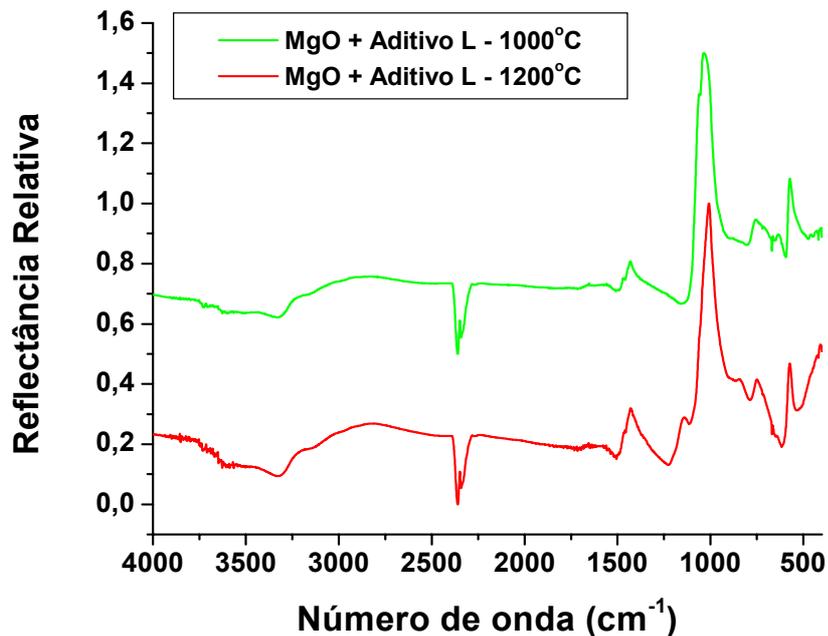


Figura 4.81 IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO com aditivo L calcinados à diferentes temperaturas.

A Figura 4.82 mostra a distribuição do tamanho das partículas dos pós de MgO aditivados e calcinados a diferentes temperaturas. Observa-se que quanto maior a temperatura de calcinação, maior é o diâmetro médio e mais larga é a curva de distribuição de tamanho das partículas destes pós.

A Figura 4.83 mostra os resultados de porosimetria de Hg das amostras de cimento preparadas a partir desses pós aditivados. Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação do MgO aditivado foi benéfico sob o ponto de vista de densificação dos cimentos.

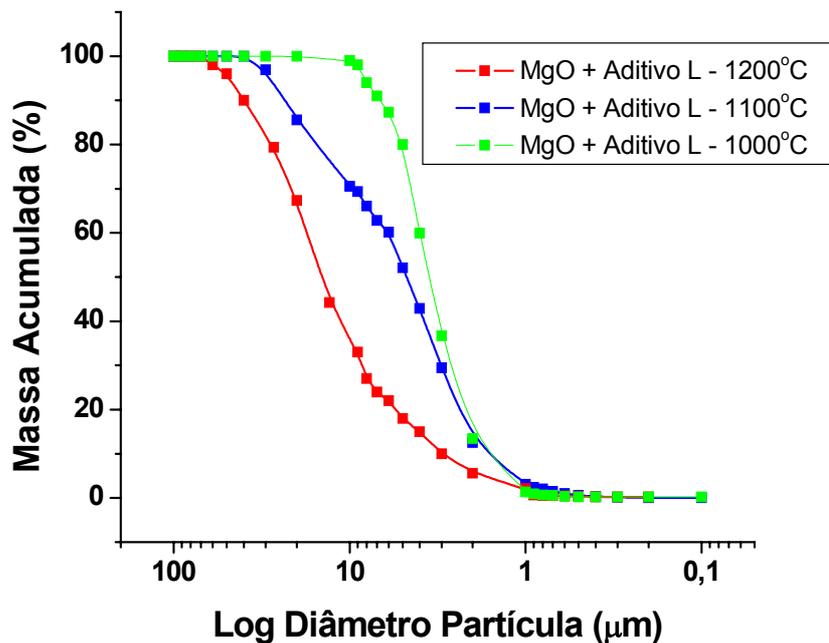


Figura 4.82 Distribuição de tamanho das partículas dos pós de MgO com aditivo L e calcinados a diferentes temperaturas.

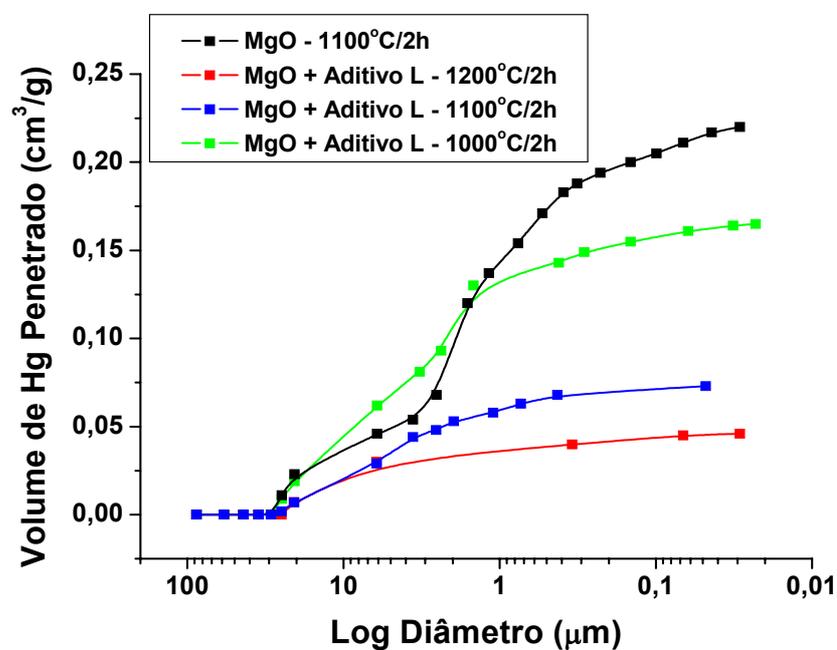


Figura 4.83 Porosimetria de Hg de amostras de cimento de fosfato de magnésio preparadas a partir de pós de MgO + Aditivo L calcinadas à 1000 °C/2h, 1100 °C/2h e 1200 °C/2h.

Como visto, o processo de densificação estaria muito mais relacionado ao empacotamento alcançado por estes pós que pela presença das fases hidratadas ao redor das partículas deles. Sabe-se que quanto maior a temperatura de calcinação, menor é o volume de aglomerados e maior é a distribuição no tamanho das partículas de MgO (Figura 4.82). É por isso que houve uma diminuição na porosidade aberta dos cimentos com MgO aditivado e calcinado a maiores temperaturas. O mesmo comportamento pode ser visto pela Tabela 4.16 que mostra os resultados de % AA e de DA das composições da Figura 4.83, onde o aumento da temperatura de calcinação dos pós de MgO aditivados favoreceu o processo de densificação. Vale destacar que a diferença entre a absorção de água das composições com MgO aditivado à 1100 °C e 1200°C foi significativa, o que contribui para que estas amostras apresentassem maiores valores na sua resistência mecânica a compressão, como pode ser visto pela Tabela 4.17.

Tabela 4.16 %AA e DA dos cimentos produzidos a partir do MgO + Aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas.

Composição C_04 com	AA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
MgO Padrão	11,28	1,45
MgO + Aditivo L – 1000°C	8,92	1,52
MgO + Aditivo L – 1100°C	1,28	2,00
MgO + Aditivo L – 1200°C	0,94	2,03

Tabela 4.17 Resistência Mecânica à compressão dos cimentos com MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas – Composições cm 15% de retardante e 60% H<sub>2</sub>O.

	RM (MPa)
Cimento Padrão	3,40 ± 0,40
Cimento – MgO + Aditivo L – 1000 °C	14,23 ± 2,1
Cimento – MgO + Aditivo L – 1100 °C	30,11 ± 3,1
Cimento – MgO + Aditivo L – 1200 °C	39,03 ± 2,4

Contudo uma das propostas deste trabalho é a diminuição dos custos deste cimento, ainda elevado. Seria então interessante se pudesse ser diminuída a temperatura de calcinação dos pós de MgO e não aumentá-la ainda mais. Mesmo que isso representasse trabalhar com amostras com resistência mecânica e tempos de pega ligeiramente menores. Contudo, em face da baixa resistência mecânica do cimento com MgO aditivado à 1000 °C, a temperatura ideal de calcinação do pó com aditivo L continua sendo a de 1100°C.

Uma outra saída para a diminuição dos custos dos cimentos de fosfato de magnésio estudados no presente trabalho seria a partir da diminuição da quantidade de aditivos. Apesar do benefício da sua presença sobre as propriedades destes cimentos, ele de certa forma tem um impacto no custo final deste material, mesmo empregado numa concentração de 0,5% em mol.

A Figura 4.84 mostra então as curvas de tempo de pega para os cimentos preparados a partir dos pós aditivados com aditivo L, calcinados à 1100°C/2h, com diferentes concentrações de aditivo L. Como era de se esperar, o aumento na concentração de aditivos levou a uma diminuição tanto na temperatura final dos cimentos quanto a um aumento em seu tempo de reação (pega). Este aumento estaria assim associado à menor área superficial dos pós com maiores concentrações de aditivos (Tabela 4.18). Infelizmente, os cimentos preparados a partir dos pós com 0,25% de aditivos não apresentaram

tempos de pega suficientemente elevados se estimados indiretamente por ensaio de pirometria, como pode ser visto a partir da Figura 4.84. Acredita-se que o tempo de pega esteja ao redor de 25 minutos.

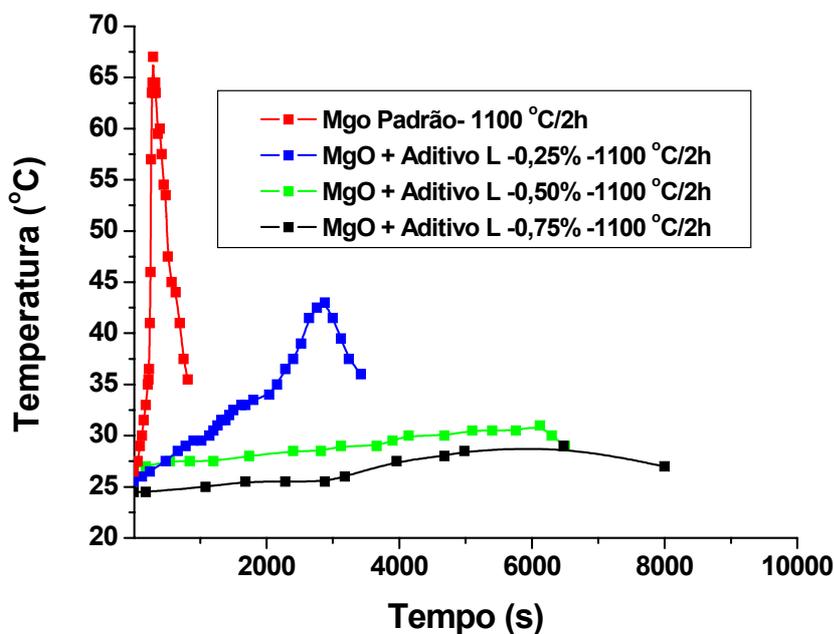


Figura 4.84 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO + Aditivo L, calcinados à 1100°C/2h com diferentes concentrações de Aditivo L (0,25% - 0,5% e 0,75%). Concentração de retardantes de 15% com 60% H<sub>2</sub>O.

Tabela 4.18 Área superficial específica dos pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de aditivos.

Tipo de MgO	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
MgO Padrão (1100 °C/2h)	7,87
MgO + 0,25% Aditivo L	2,11
MgO+ 0,50% Aditivo L	1,38
MgO+ 0,75% Aditivo L	0,67

Quanto à diminuição da temperatura da superfície dos cimentos, acredita-se que esteja muito mais relacionada ao maior tempo para dissipação de calor que pela formação de uma menor quantidade de fases hidratadas, como pode ser visto pelos difratogramas de raios X da Figura 4.85. Aparentemente, a amostra com 0,25% de aditivos apresentou uma concentração de fases hidratadas ligeiramente maior que as demais, por apresentar pós de MgO de maior solubilidade. Vale destacar que aditivações acima de 0,5% não foram efetivas para o aumento do tempo de pega.

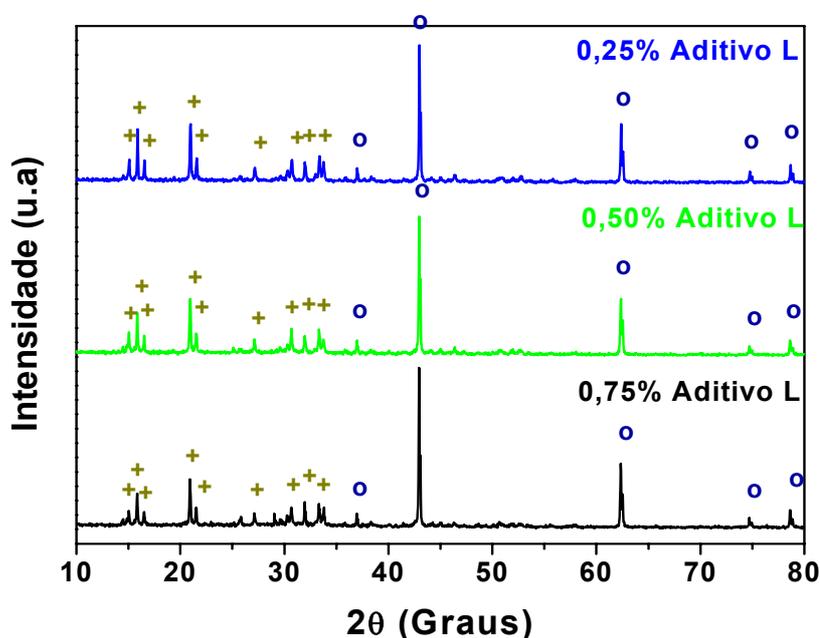


Figura 4.85 - Difratogramas de raios X dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L calcinados à 1100 °C/2h, com diferentes concentrações de aditivos. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.86 mostra os resultados de porosimetria de mercúrio dessas mesmas composições. As amostras preparadas a partir dos pós com 0,25% de aditivos apresentaram elevado volume de poros abertos se comparado às preparadas a partir de pós com 0,5% de aditivos. Contudo adições crescentes

no aditivo L não acarretaram a diminuição desejada na porosidade aberta destes cimentos. O baixo volume de Hg penetrado para as composições com 0,5% e 0,75% de aditivos se deveu sobretudo ao maior empacotamento de suas partículas de MgO, com larga distribuição de tamanhos, como pode ser constatado pela Figura 4.87.

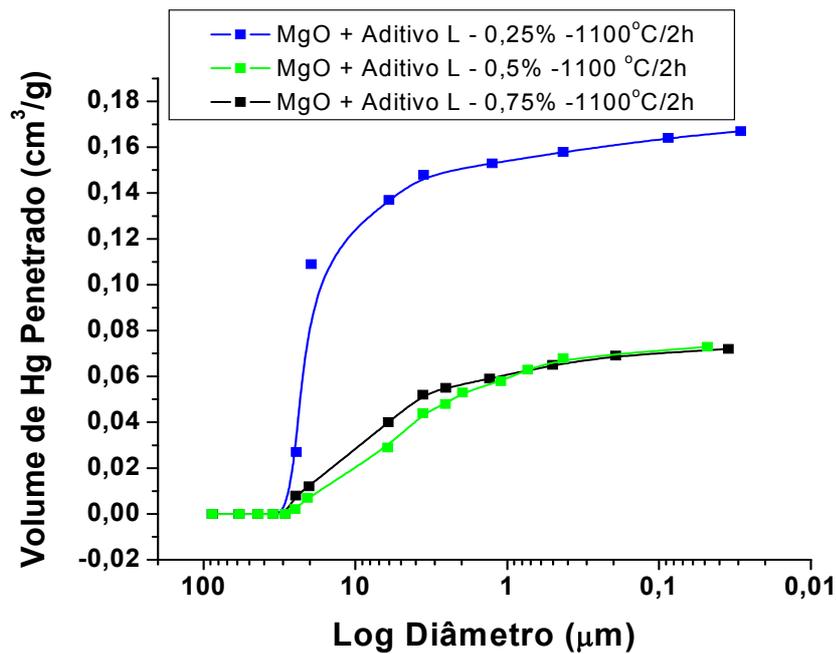


Figura 4.86 Porosimetria de Hg dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L, calcinados à 1100 °C/2h e com diferentes concentrações de aditivos.

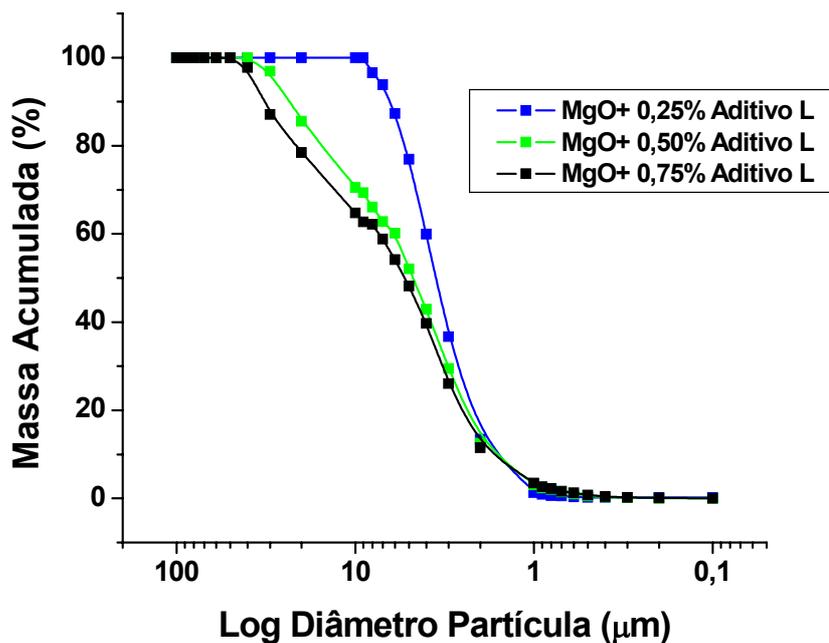


Figura 4.87 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L, com diferentes concentrações de aditivos e calcinados à 1100 °C/2h.

A Tabela 4.19 mostra os resultados de % AA e de DA das amostras com diferentes concentrações de aditivos. Estes resultados só vêm a ratificar os obtidos na Figura 4.86, com a composição com 0,25% de aditivos possuindo elevado volume de poros abertos, próximo inclusive ao encontrado no cimento padrão, sem aditivos. Nota-se ainda que aumentos sucessivos na concentração de aditivos não levaram a cimentos com menor volume de poros.

Tabela 4.19 %AA e DA dos cimentos produzidos com pós de MgO + Aditivo L e com diferentes concentrações de aditivos.

Composição C_04 com	AA dos cimentos (%)	DA do cimento (g/cm <sup>3</sup> )
MgO Padrão	11,28	1,45
MgO + Aditivo L – 0,25%	8,64	1,65
MgO + Aditivo L – 0,5%	1,28	2,00
MgO + Aditivo L – 0,75%	1,26	2,01

A Tabela 4.20 mostra os resultados de resistência mecânica a compressão dos cimentos preparados a partir de pós de MgO com diferentes concentrações de aditivos. Há uma nítida relação entre os resultados da Tabela 4.20 e os encontrados na Figura 4.86. Ou seja, a resistência mecânica dos cimentos com MgO aditivados está muito mais relacionada ao tamanho e volume de poros do cimento que pela concentração de fases hidratadas.

Tabela 4.20 Resistência Mecânica à compressão dos cimentos, com pós de MgO com diferentes concentrações de aditivo L calcinados à 1100 °C/2h – amostras com 15% de retardante e 60% H<sub>2</sub>O.

	RM (MPa)
Cimento Padrão	3,40 ± 0,40
Cimento – MgO + 0,25% Aditivo L	20,32 ± 2,12
Cimento – MgO + 0,50% Aditivo L	30,11 ± 3,13
Cimento – MgO + 0,75% Aditivo L	31,13 ± 2,41

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + Aditivo L, com diferentes quantidades de aditivos podem ser vistas na Figura 4.88. Observa-se que aparentemente não há diferenças no tamanho e forma dos cristais de struvita entre as composições com diferentes concentrações de aditivos. Contudo estas diferenças são notadas ao se verificar os resultados de espectroscopia de IV da Figura 4.89. Nota-se por esta que a medida em que se aumenta a concentração de aditivos, o pico a 1045 cm<sup>-1</sup> referente às vibrações internas de estiramento  $\nu_3$  dos íons PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> torna-se mais definido. O mesmo ocorre com o pico a 1175 cm<sup>-1</sup>, atribuído às vibrações de deformação angular no plano  $\delta$  (P-OH) dos grupos fosfatos. Ou seja, o maior tempo de reação (pega) das composições com maior concentração de aditivos poderia estar levando a fases hidratadas de maior cristalinidade.

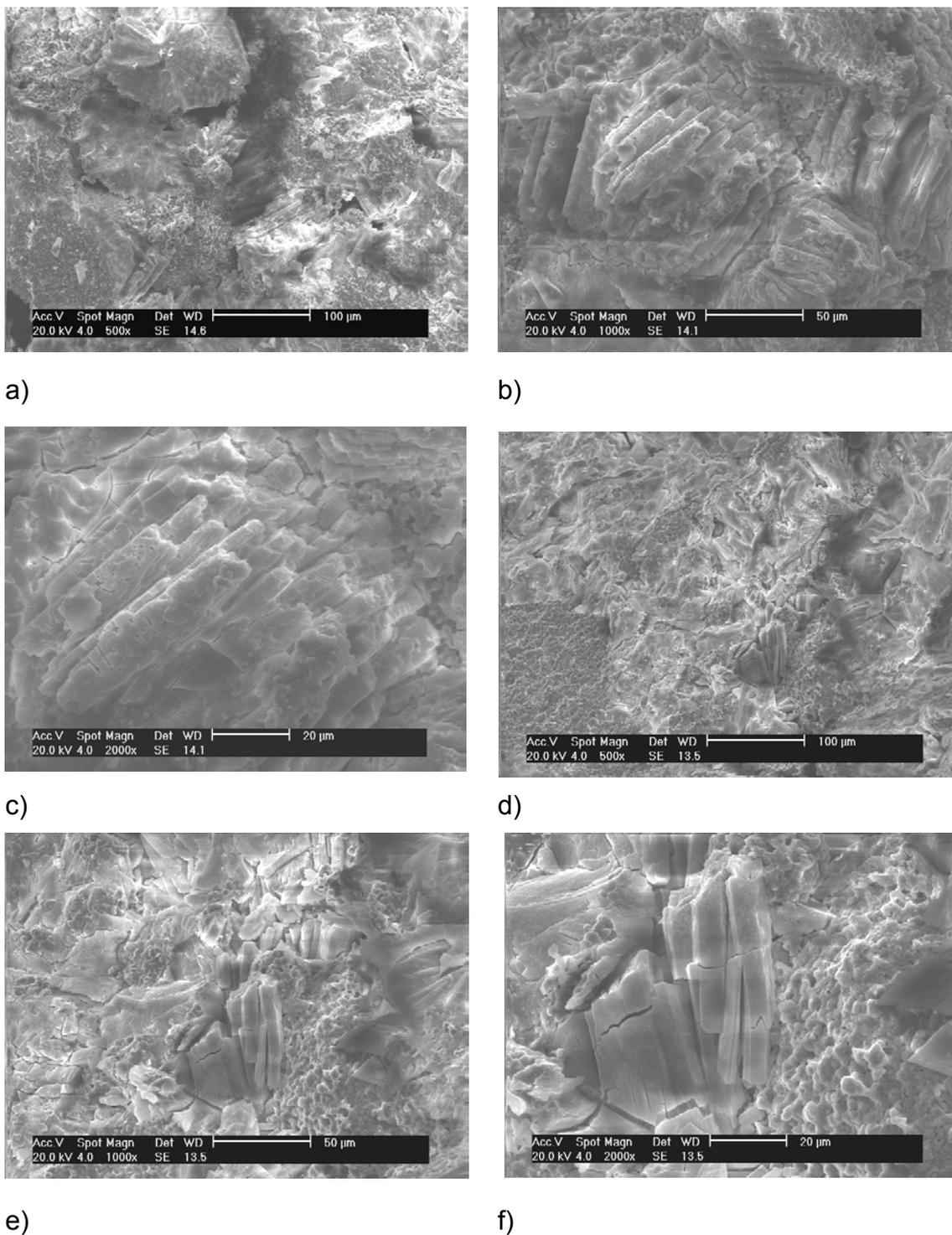


Figura 4.88 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos da C\_04, preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L e com diferentes concentrações de aditivos: a) 0,25% - 500x; b) 0,25% - 1000x; c) 0,25%- 2000x; d) 0,75%-500x; e) 0,75%-1000x; f) 0,75% - 2000x

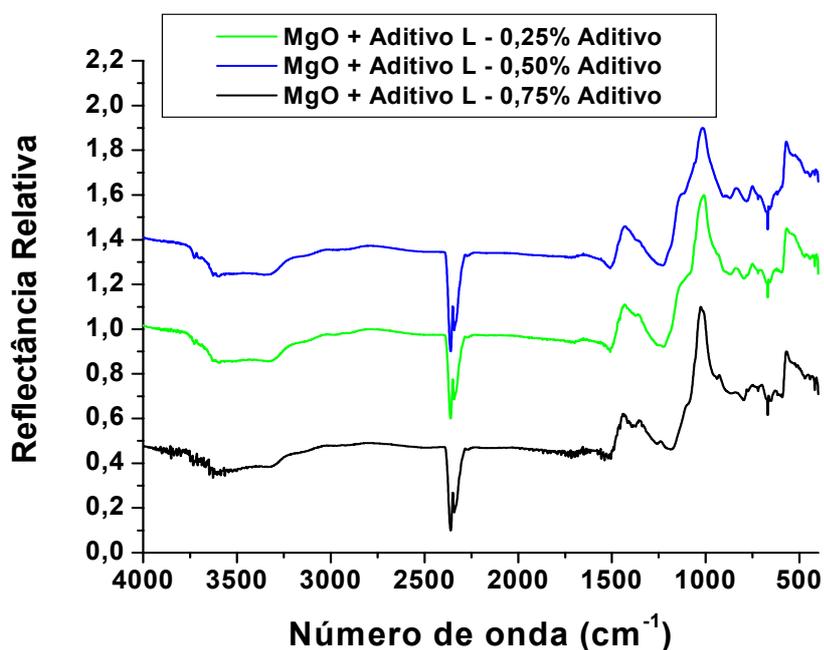


Figura 4.89 IV dos cimentos de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO com diferentes concentrações de aditivos e calcinados à 1100 °C.

Desta forma, constatou-se que a diminuição da quantidade de aditivos (0,25% em mol) comprometeria em demasia os bons resultados de tempo de pega (medido indiretamente por ensaios de pirometria), porosidade aberta e resistência mecânica dos cimentos com 0,5% de aditivo L. Curiosamente, o aumento da concentração dos aditivos de 0,5% para 0,75% em mol pouco contribuiu para a otimização destas propriedades. Tal fato vem a reforçar que a concentração de 0,5% em mol de aditivo L é a mais adequada para calcinação do MgO à 1100 °C/2h.

Vale, contudo destacar que as amostras preparadas a partir dos pós de MgO aditivados e calcinados à 1100 °C apresentaram forte tendência a exudação. Se não adequadamente misturados, os cimentos quando endurecidos apresentavam duas regiões nitidamente distintas: uma superior de

cerca de 2 mm de espessura e de baixa resistência mecânica, pobre em MgO, e outra região predominante formada pelo cimento propriamente dito, rica em MgO (Figura 4.90). Tal fato seria atribuído ao alto decréscimo da área superficial dos pós aditivados quando calcinados a temperaturas acima de 1100 °C (Tabela 4.14). Nestas condições, havia um excesso de água de mistura do cimento, onde este excesso favorecia o processo de sedimentação das partículas remanescentes de MgO que não se solubilizaram para a formação das fases hidratadas. Foi observada uma melhora na trabalhabilidade do cimento, contudo optou-se por não alterar a quantidade de água dos cimentos com MgO aditivados a fim de se evitar variações em mais de um parâmetro. Nesse caso, uma variação no teor de água poderia alterar o processo de hidratação e conseqüentemente influenciar na análise comparativa entre os cimentos.

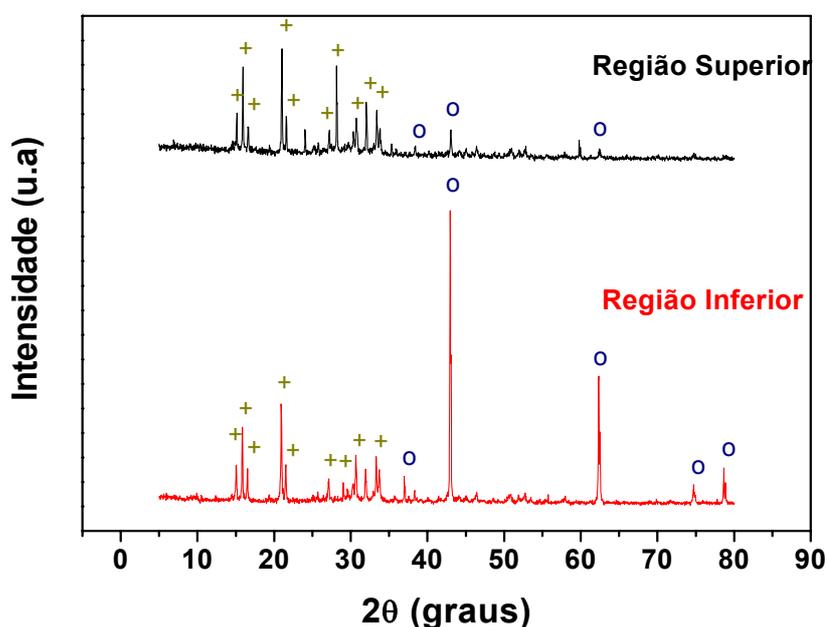


Figura 4.90 Difratoigramas de raios-X das composições de cimentos de fosfato de magnésio com base na C\_04, preparadas a partir dos pós de MgO + Aditivo L calcinados à 1100°C, em diferentes regiões da amostra. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.91 mostra as curvas de espectroscopia de IV destas duas regiões, sendo um indicativo das diferenças de cristalinidade da struvita formada na parte superior e inferior do cimento com pós aditivados.

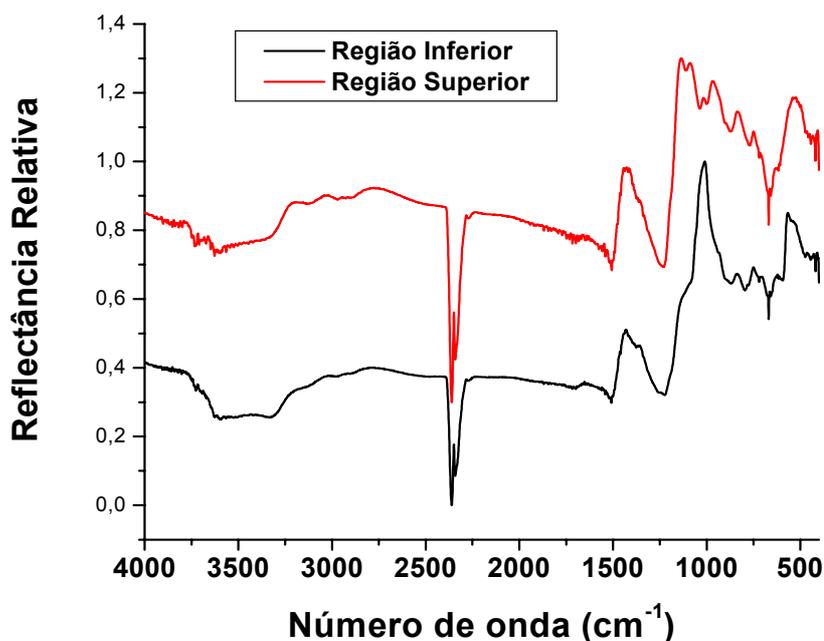


Figura 4.91 IV do cimento de fosfato de magnésio preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L calcinados à 1100 °C/2h. IV na região superior e inferior do cimento.

Se misturados por 60 minutos, os cimentos preparados a partir de pós de MgO com 0,5% de aditivo L e calcinados à 1100 °C passavam a apresentar menor tendência a exudação. Isso porque tal tempo de mistura é bastante próximo ao estimado para a pega do material, estando a pasta bastante viscosa, mas ainda com boa trabalhabilidade. A mistura mais eficiente também levou a formação de uma maior quantidade de fases hidratadas, como pode ser visto pelos difratogramas de raios X da Figura 4.92. Nota-se nesta figura a menor intensidade dos picos referentes ao óxido de magnésio. Tal

comportamento já foi verificado por Wagh et al [6] e deve-se a maior formação e dispersão (homogeneidade) dos “aquosols” formados.

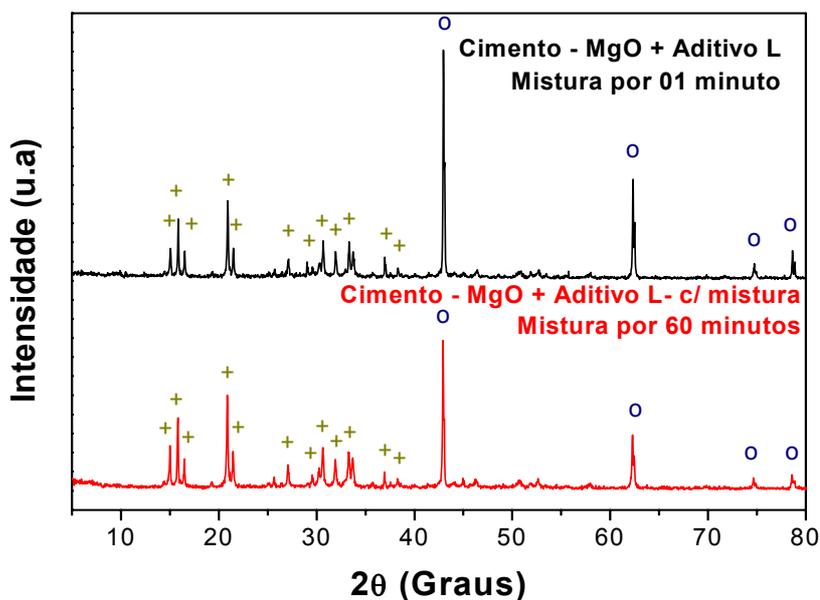


Figura 4.92 Difractogramas de raios X para os cimentos de fosfato de magnésio, processados com diferentes tempos de mistura. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.93 mostra de que forma as curvas de tempo versus temperatura de início de reação (pega) são alteradas pela mistura mais prolongada. Observa-se que a mistura por 60 minutos aumentou a temperatura final da sua superfície, sem contudo alterar o valor de tempo de reação (pega). Isso porque o aumento da temperatura se à formação das fases hidratadas nos cimentos, em maior concentração para a amostra constantemente homogeneizada. Quanto ao de tempo de reação (pega), tal comportamento já era esperado, pois ambos cimentos possuíam a mesma relação entre ácido bórico/MgO, a mesma quantidade de água e o mesmo óxido de magnésio, aditivado e calcinado nas mesmas condições.

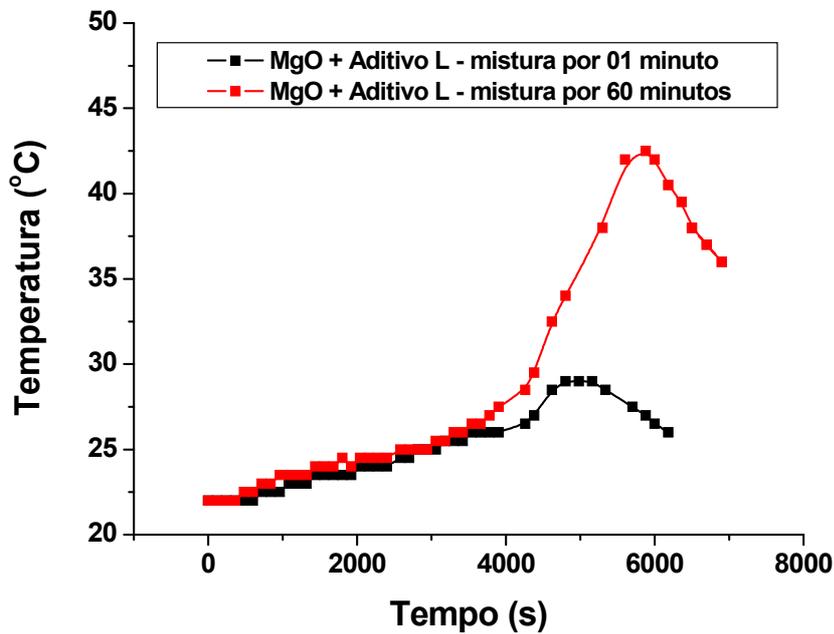


Figura 4.93 Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO com aditivo L, processadas com diferentes tempos de mistura (ácido bórico/MgO = 15% com 60% H<sub>2</sub>O).

A Figura 4.94 mostra que a mistura por 60 minutos alterou também os espectros de IV deste cimento. Mesmo o cimento apresentando o mesmo tempo de pega, a mistura por 60 minutos aumentou a cristalinidade das fases hidratadas formadas, uma vez que tanto os picos referentes às vibrações das moléculas de água quanto os referentes aos grupos fosfato estão mais definidos.

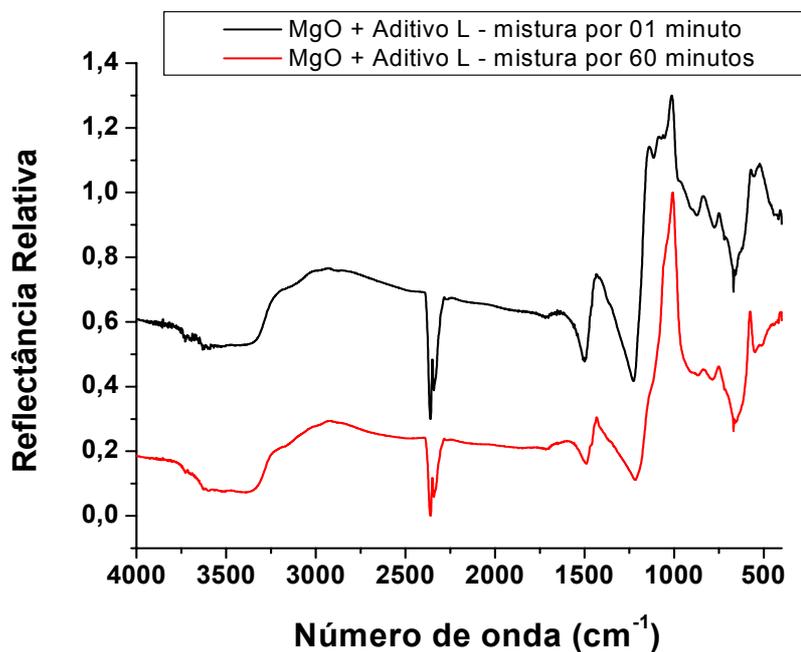
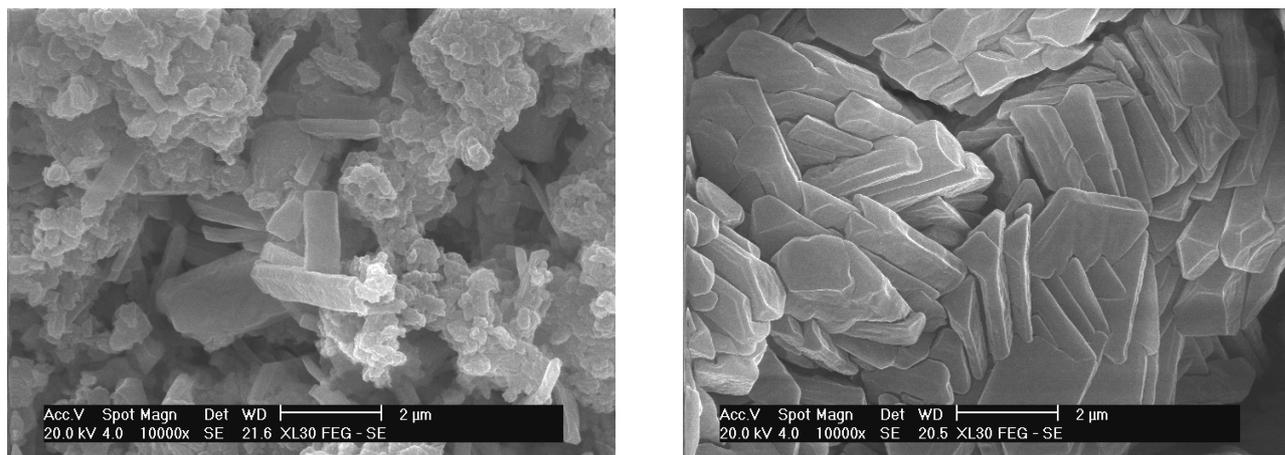


Figura 4.94 IV dos cimentos de fosfato de magnésio, processados com diferentes tempos de mistura.

A Figura 4.95 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura desses cimentos. Nota-se que o processo de mistura por 60 minutos alterou a geometria dos cristais de struvita além de aumentar a sua concentração.



A)

B)

Figura 4.95 Microscopia eletrônica de varredura da C\_04, preparadas a partir de pós de MgO calcinados à 1100 °C/2h com aditivo L, com diferentes tempos de mistura: a) 01 minuto; b) 60 minutos.

A Tabela 4.21 mostra os resultados de % A.A e de DA para os cimentos com maior e menor tempo de mistura. Observa-se que o processo de mistura aumentou o valor de % AA e diminuiu o de densidade aparente. Levando-se em consideração que estas amostras possuíam o mesmo tempo de pega, as diferenças de densidade são atribuídas às mudanças no empacotamento geradas pela formação de maiores concentrações de fases hidratadas e sobretudo, pelo excesso de água que não mais era segregada. Isso levou a mudanças na resistência mecânica entre esses cimentos, com o cimento misturado por 60 minutos apresentando uma resistência a compressão de  $28,82 \pm 1,60$  MPa, menor que a do cimento misturado por 01 minuto.

Tabela 4.21 %AA e DA dos cimentos produzidos com pós de MgO + Aditivo L com diferentes tempos de mistura. Concentração de H<sub>2</sub>O de 60%.

Cimento – condições de mistura	AA (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
MgO + Aditivo L – 01 minuto	1,28	2,00
MgO + Aditivo L – 60 minutos	3,43	1,71

Quanto às fases hidratadas, já foi discutido que a densidade dos cimentos de fosfato de magnésio está muito mais relacionada ao empacotamento das partículas de MgO que pelo empacotamento dos cristais de struvita ao redor deste óxido. Desta forma, a maior porosidade do cimento misturado por 60 minutos se deve ao pior empacotamento dos cristais de struvita, em maior concentração nesta amostra. A Figura 4.96, que mostra os resultados de porosimetria de Hg para estes cimentos, vem a sustentar tal hipótese. Nota-se que o cimento misturado por 60 minutos apresenta um maior volume de poros de menor tamanho e um menor volume de poros de maior tamanho. Sabe-se que os poros de menor tamanho são referentes ao empacotamento entre as partículas de MgO e as fases hidratadas. Quanto pior este empacotamento, maior o volume destes poros. Já os poros de maior tamanho estão em menor concentração na amostra misturada por 60 minutos em virtude do menor excesso de água, uma vez que maiores concentrações de fases hidratadas foram formadas.

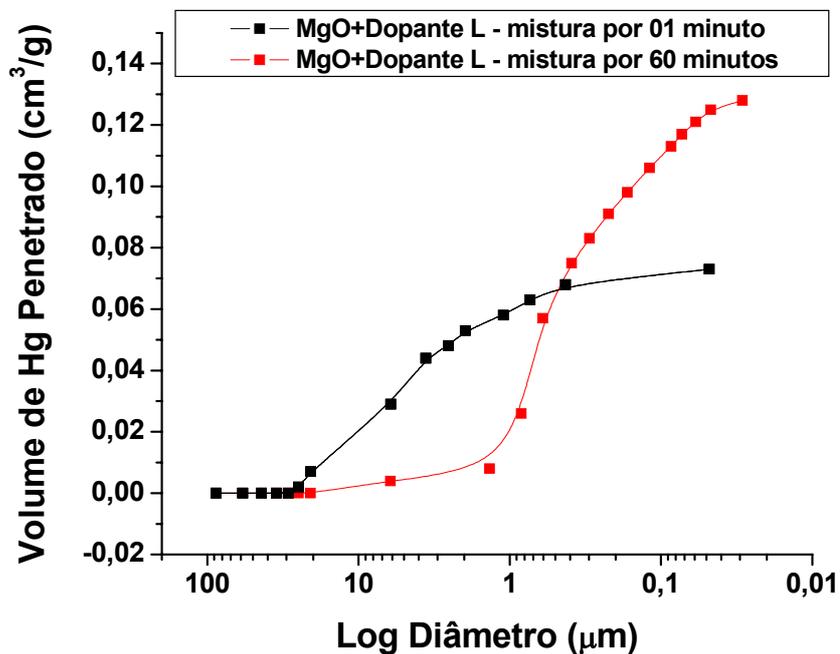


Figura 4.96 Porosimetria de Hg das amostras da composição C\_04, preparadas a partir de pós de MgO + Aditivo L calcinados à 1100 °C/2h com diferentes tempos de mistura.

Isso não quer dizer que o processo de mistura não seja benéfico. Pelo contrário, é antes de tudo essencial, pois leva a maior homogeneidade do cimento. Contudo para que o volume de poros seja o menor possível há a necessidade de que o teor de água seja ajustado, que em se tratando dos pós aditivados a concentração de 60% não era mais adequada. Ao se diminuir a concentração de água para teores de 50%, menor foi a tendência a exudação, maior foi a resistência mecânica obtida para os cimentos ( $34,91 \pm 1,32$  MPa) e menor a absorção de água (1,03 %).

Em suma, os aditivos trouxeram inúmeros benefícios, pois aumentaram a resistência mecânica, o tempo de pega dos cimentos e diminuíram a sua porosidade aberta. Sob o ponto de vista de viabilidade econômica, e levando-se em consideração todos os resultados anteriores, a melhor composição foi a que empregou o aditivo L, numa concentração em mol de

0,5% de aditivos, com 15% de retardantes e MgO calcinado à 1100 °C/2h. O processo de mistura é antes de tudo benéfico, pois promove uma maior homogeneização do cimento, contudo há a necessidade de se verificar se o teor de água encontra-se adequado. A diminuição da concentração de água, se garantida a trabalhabilidade do cimento é sempre bem vinda, pois diminui o volume de poros abertos de grandes tamanhos neste material o que eleva a sua resistência mecânica.

Uma forma de se diminuir a porosidade é também pela adição de agentes plastificantes e dispersantes. Há muitos destes aditivos orgânicos disponíveis comercialmente, e neste trabalho foram utilizados o plastificante MHPC<sup>®</sup> da Bayer e o dispersante F10<sup>®</sup> da MBT. Estes foram adicionados respectivamente na concentração de 0,5% e 0,05% sobre a massa total do cimento. A Figura 4.97 mostra o efeito da adição do plastificante e do dispersante nas curvas de porosimetria de Hg de cimentos preparados com pós de MgO sem a presença do aditivo L.

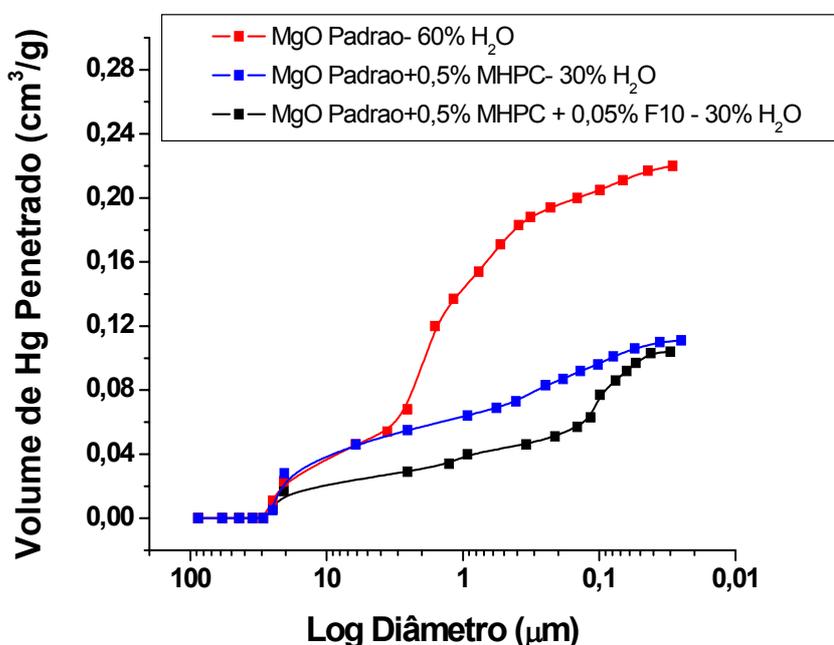
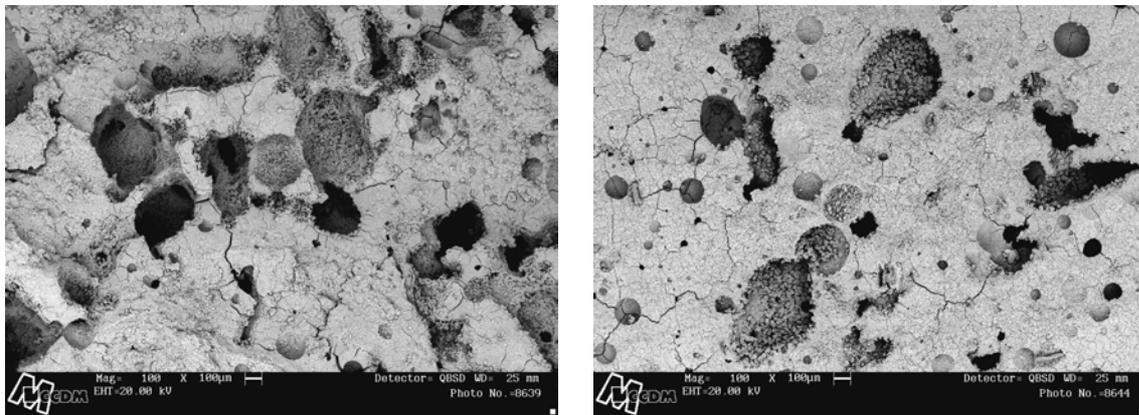


Figura 4.97 Porosimetria de Hg dos cimentos preparados a partir da adição de 0,5% de plastificante e 0,05% de agente dispersante.

Primeiramente a adição do plastificante e do dispersante possibilitou a diminuição do volume de água para mistura e hidratação do cimento. O cimento com MgO padrão que antes necessitava de 60% de água para ser adequadamente processado, após a adição destes aditivos foi misturado com metade deste volume. Esta redução levou a diminuição tanto do volume de Hg penetrado na amostra quanto do diâmetro médio dos poros presentes no cimento. Comparativamente ao cimento com a presença somente do plastificante, a adição do dispersante possibilitou uma diminuição ainda maior no volume de poros de grandes tamanhos, apesar do volume total ser praticamente o mesmo.

A Figura 4.98 vai de encontro com os resultados da Figura 4.97, que mostra a maior densificação dos cimentos com aditivos plastificante e dispersante.



a)

b)

Figura 4.98 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos (composição C\_04), preparados a partir de pós de MgO padrão calcinados à 1100 °C/2h, sob diferentes condições: a) sem agentes dispersantes e plastificantes; b) com 0,5% plastificante e 0,05% em massa de dispersante.

No caso dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L, o resultado foi ainda melhor, pois possibilitou uma queda na quantidade de água de 60% para 15%. Na Figura 4.99 pode ser verificado o baixo volume de mercúrio penetrado nos cimentos aditivados. Da mesma forma como ocorreu na Figura 4.98, as curvas dos cimentos com aditivos estão deslocadas para a direita, para as regiões de menor diâmetro médio de poros. Tal fato estaria associado ao menor volume de água empregado como também a ação dos aditivos na otimização das propriedades reológicas do cimento.

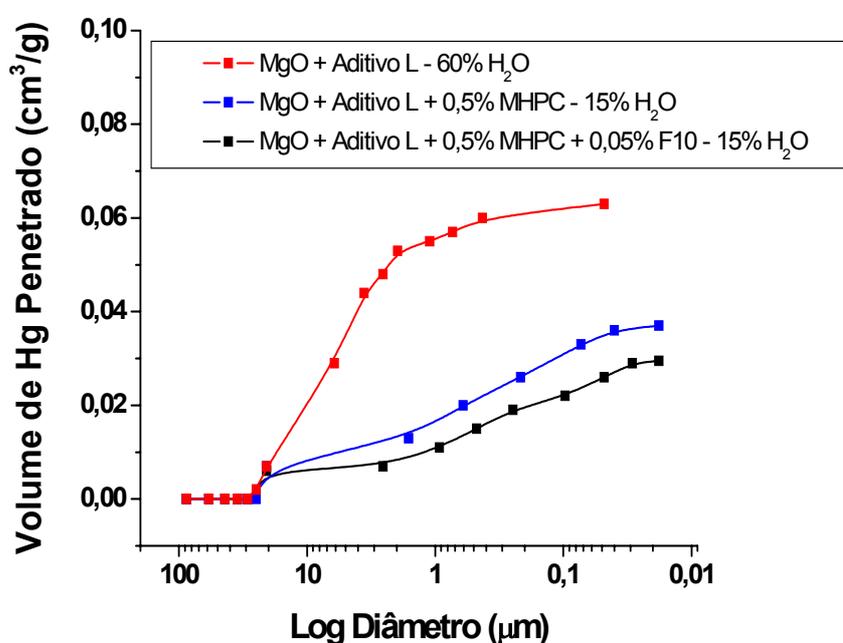
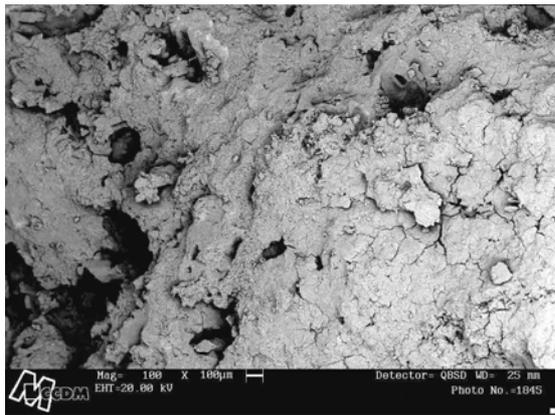
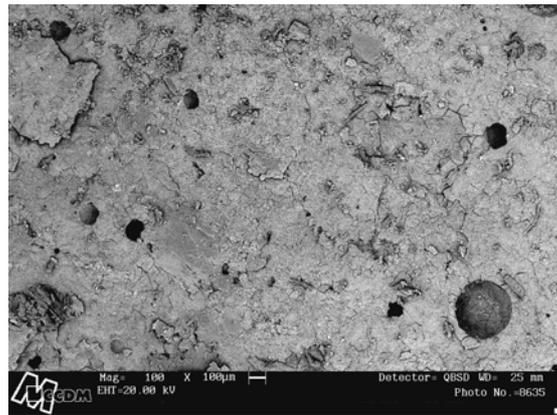


Figura 4.99 Porosimetria de Hg dos cimentos preparados a partir da adição de 0,5% de aditivo plastificante e 0,05% de agente dispersante.

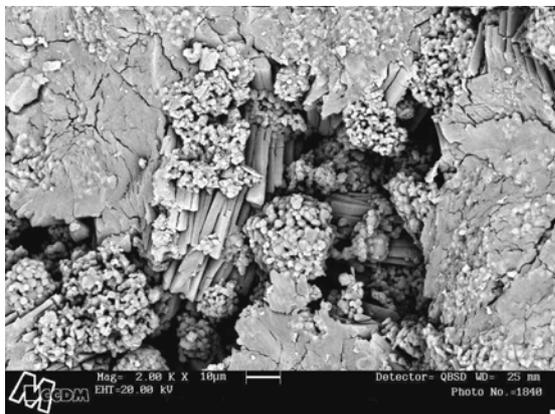
A Figura 4.100 mostra as micrografias dos cimentos da Figura 4.99, preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L com e sem plastificante e dispersante. Pode-se observar que da mesma forma como ocorreu na Figura 4.98, a presença dos aditivos levou a cimentos com poros mais esféricos e de menores tamanhos.



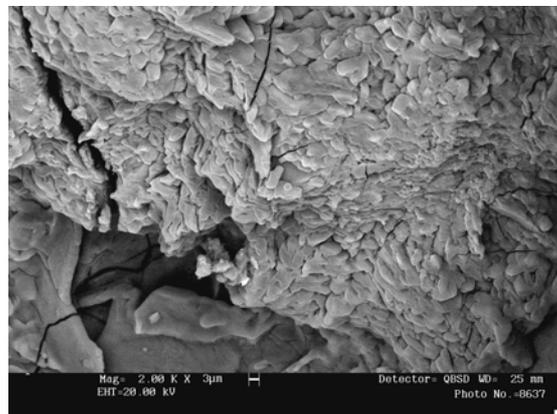
a)



b)



c)



d)

Figura 4.100 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos (composição C\_04), preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L, calcinados à 1100 °C/2h sob diferentes condições: a) sem aditivos orgânicos (50x); b) com 0,5% plastificante e 0,05% em massa de dispersante (50x); c) sem aditivos orgânicos (2000x); d) com 0,5% plastificante e 0,05% em massa de dispersante (2000x).

A Figura 4.101 mostra os difratogramas de raios X dos cimentos de fosfato de magnésio na presença ou não destes aditivos. Observa-se que a intensidade dos picos referentes às fases hidratadas do cimento com aditivo é bem menor que a do cimento sem qualquer plastificante ou dispersante. Tal

fato poderia estar associado a menor concentração de fases hidratadas no cimento aditivado. Contudo, a intensidade dos picos referentes ao óxido de magnésio foi a mesma para ambos os cimentos. Levando-se em consideração que foi empregado nestes cimentos o mesmo óxido de magnésio, as diferenças de intensidade nos picos das fases hidratadas estariam muito mais ligadas à diferenças na morfologia e no arranjo cristalino destas fases que na sua própria concentração. A Figura 4.100-c mostra que a forma e o tamanho dos cristais de struvita do cimento com aditivos orgânicos são diferentes da dos cristais de struvita do cimento sem plastificante e dispersante (Figura 4.100-d).

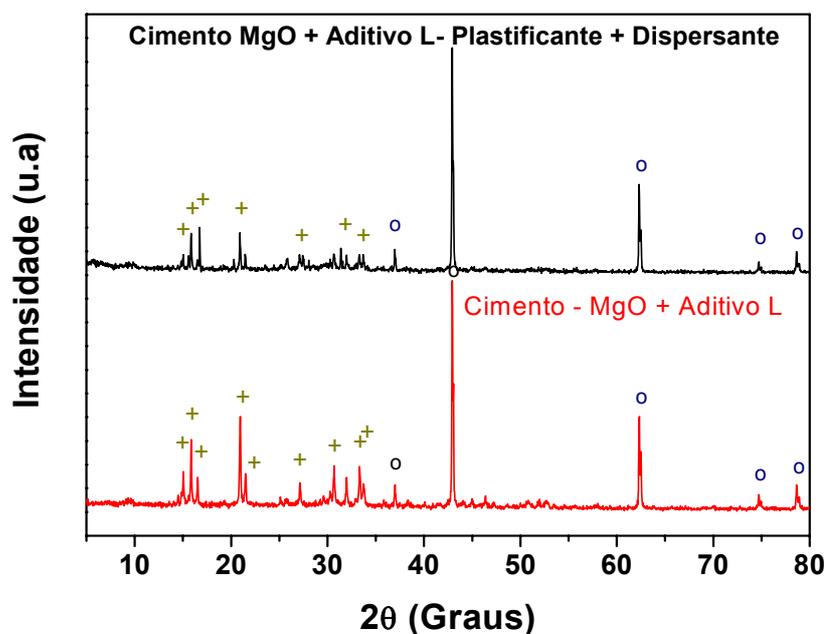


Figura 4.101 - Difratoogramas de raios X para os cimentos de fosfato de magnésio, processados com e sem aditivos orgânicos.

Quanto aos valores de resistência mecânica a compressão, a do cimento com aditivos orgânicos foi de  $52,96 \pm 1,91$  MPa, bem superior a do cimento com 60% de água e sem aditivos, de  $30,11 \pm 3,13$  MPa. Apesar de elevados, estes valores de resistência mecânica são de certa forma inferiores

aos relatados por Hall & Stevens [9], em torno de 60MPa para corpos de prova com 7 dias após a pega.

Vale ainda destacar que ao contrário do cimento padrão (sem aditivos orgânicos e formadores de fase líquida), os cimentos aditivados e principalmente os com aditivos orgânicos apresentam elevada resistência mecânica e tempos de reação (pega). A literatura [2-10; 12-14, 21-23] reporta também a obtenção de cimentos com excelentes propriedades, contudo o MgO era sempre calcinado a temperaturas maiores que 1300 °C. O grande benefício da aditivção é que possibilitou obter cimentos com propriedades similares com MgO calcinado à 1100 °C/2h. Mesmo assim, pode se afirmar que esta temperatura é ainda elevada.

Tentativas de se diminuir a temperatura para 1000 °C foram estudadas no presente trabalho, contudo os cimentos com pós de MgO aditivados nesta temperatura apresentaram propriedades bem inferiores aos com MgO calcinado à 1100 °C.

Uma grande contribuição sob o ponto de vista científico-tecnológico e com impactos positivos sobre as propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio foi a calcinação dos pós de MgO em forno microondas, etapa 06 do presente trabalho. No aquecimento por microondas, a energia microondas a uma determinada frequência penetra nos materiais e interage com suas moléculas e dipolos, sendo essa a origem da geração de calor. Já no aquecimento tradicional, o calor é transferido a partir de uma fonte externa. A literatura [41] reporta como vantagens deste método a maior taxa de aquecimento sem gradientes térmicos, a aceleração cinética da maioria das reações em temperaturas mais baixas (abaixamento aparente da energia de ativação), a menor potência empregada com menor custo de calcinação e a melhoria na qualidade com redução da poluição ambiental. A seguir são mostrados os resultados deste estudo, sobre as características dos pós de MgO e sobre as propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio.

#### **4.6 Efeito da Calcinação de Pós de MgO em Microondas sobre as Propriedades de Cimentos de Fosfato de Magnésio**

O uso do microondas tem se tornado cada vez mais interessante na síntese de pós e na sinterização de materiais cerâmicos. Por ser uma técnica até o momento não empregada na calcinação do MgO para uso em cimentos de fosfato de magnésio, optou-se por mostrar o seu efeito não somente sobre a calcinação dos pós aditivados, mas também sobre aqueles sem a presença de aditivos. Apesar das vantagens dos pós aditivados, isso não representou um retrocesso. Muito pelo contrário, teve a intenção de isolar o efeito da presença dos aditivos sobre as características dos pós de MgO calcinados em microondas. Vale destacar que esse processo de calcinação é diferente da queima convencional, onde materiais quando em contato (MgO e aditivos, por exemplo), ao apresentarem propriedades dielétricas diferentes, serão acoplados de maneira distinta pela energia microondas que irá interagir preferencialmente com aquele de maior perda dielétrica. Isso quer dizer que um pó aditivado que tenha apresentado ótimos resultados quando calcinados em forno convencional não necessariamente terá os mesmos resultados quando calcinados em microondas. Basta que o aditivo apresente, por exemplo, baixa perda dielétrica.

A Figura 4.102 mostra os resultados de área superficial específica dos pós de MgO, com e sem aditivos, calcinados em forno convencional e em microondas a diferentes temperaturas. Para os pós calcinados em microondas empregou-se uma taxa de aquecimento de 50 °C/min com um tempo de patamar de trinta minutos, ao contrário da calcinação em forno convencional que ocorreu a uma taxa de 10 °C/min com um patamar de duas horas. Comparado aos resultados da calcinação em forno convencional, o uso do microondas não se mostrou efetivo para a diminuição da área superficial dos pós de MgO padrão, o que somente ocorreu à 1100 °C. Já para os pós aditivados, houve um decréscimo na área superficial específica, contudo a temperatura e a presença do aditivo tiveram uma influência muito maior na variação desta propriedade que o próprio método de calcinação.

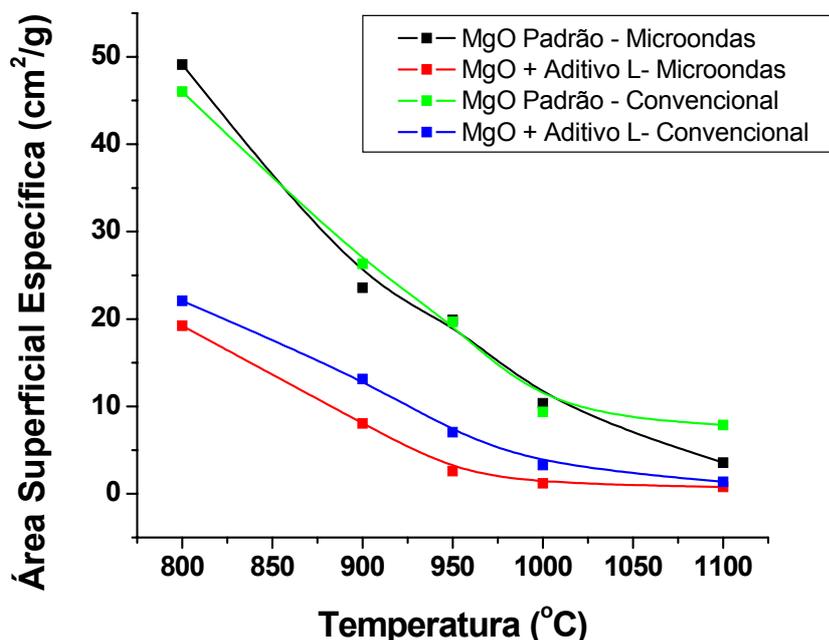


Figura 4.102 Área superficial versus temperatura dos pós de MgO com e sem aditivo L calcinados em forno convencional e em microondas.

As Figuras 4.103 e 4.104 mostram respectivamente as curvas de distribuição de tamanho das partículas dos pós de MgO padrão e com aditivo L, calcinados em forno convencional e em microondas. Os pós de MgO padrão calcinados em microondas apresentaram diâmetro médio de partículas bastante próximo aos dos pós de MgO padrão calcinados em forno convencional na mesma temperatura. Ou seja, da mesma forma como ocorreu nos resultados de área superficial específica, a queima em microondas pouco contribuiu para a diminuição no diâmetro médio das partículas do MgO padrão. Isso não ocorreu para os pós aditivados onde a queima em microondas quando comparada a queima convencional possibilitou o aumento no diâmetro médio destes pós quando calcinados na mesma temperatura. Ou seja, nota-se pela Figura 4.104 que o pó calcinado em microondas à 1000 °C apresentou diâmetro médio bastante próximo ao do calcinado em forno convencional à 1100 °C. Independentemente da presença ou não do aditivo, a calcinação em microondas levou a pós com maior distribuição de tamanhos de partículas.

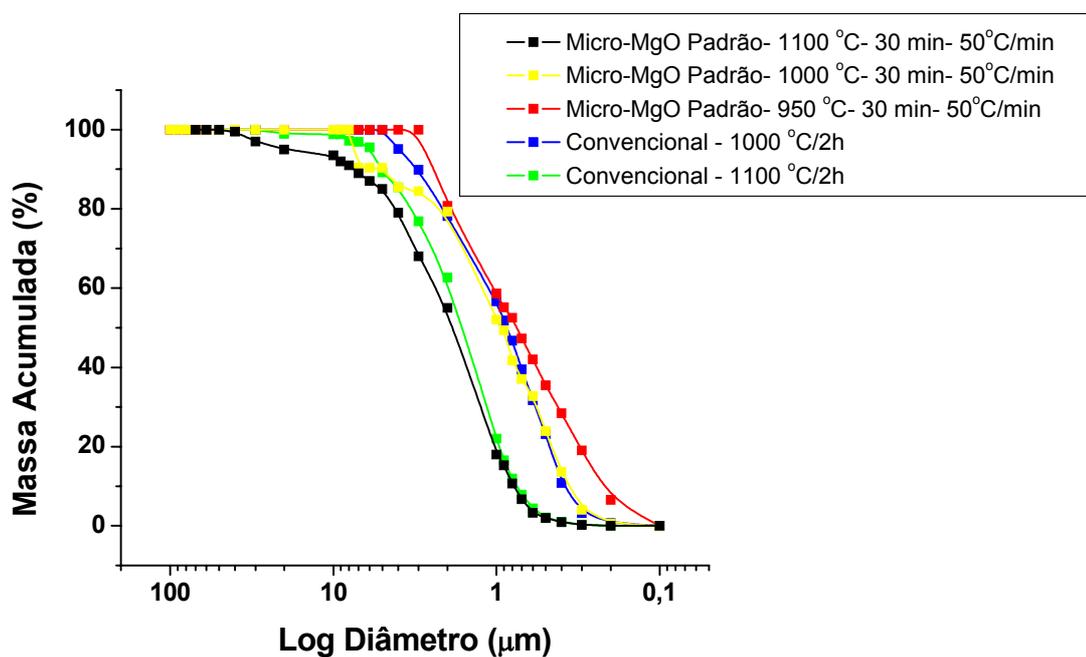


Figura 4.103 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO padrão calcinados em microondas. Taxa de 50 °C/min com tempo de patamar de trinta minutos.

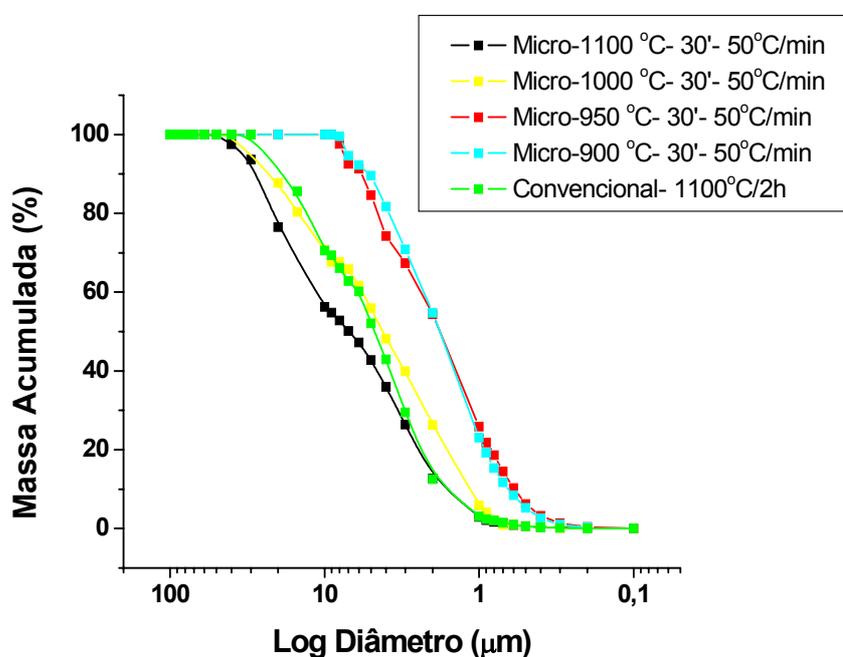
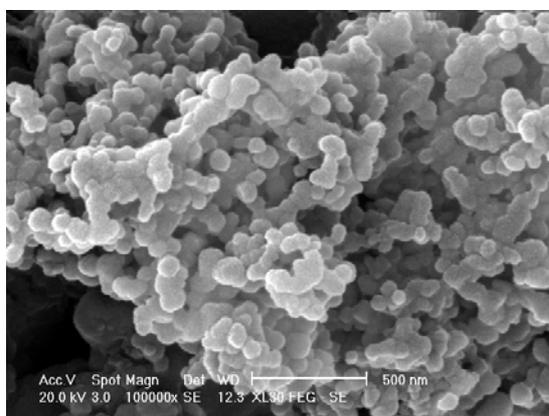


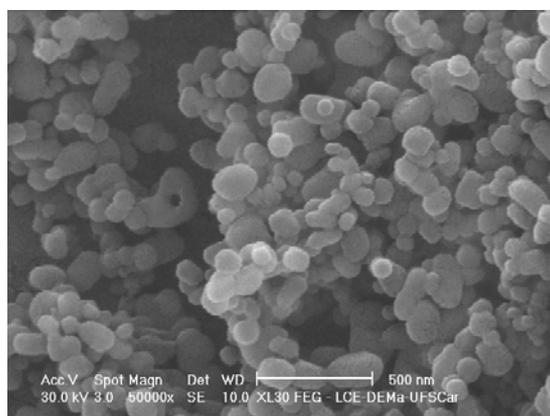
Figura 4.104 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas. Taxa de 50 °C/min com tempo de patamar de trinta minutos.

Há uma concordância entre os resultados das Figuras 4.103 e 4.104 e as micrografias das Figuras 4.105 e 4.106. Nota-se que os pós de MgO padrão calcinados em microondas apresentaram tamanhos de partículas bastante próximos aos obtidos da calcinação em forno convencional. Para os pós aditivados ocorreu o contrário, com a calcinação em microondas favorecendo o crescimento dessas partículas. Isso explica o porquê dos pós aditivados apresentarem menor área superficial específica quando comparados aos obtidos pela queima convencional.

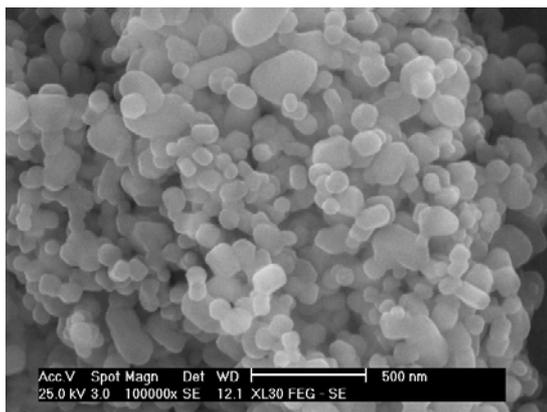
Observa-se ainda a distribuição mais larga no tamanho das partículas dos pós de MgO quando calcinados em microondas, independentemente da presença ou não do aditivo L. É curioso notar que estes pós possuíam tanto partículas de grandes dimensões quanto com diâmetros muito menores que os obtidos da queima em forno convencional. Estas diferenças no tamanho eram mais acentuadas para os pós aditivados. A explicação para isso reside no fato de a queima em microondas não ocorreu de forma homogênea no interior do cadinho. Os pós localizados na superfície foram menos calcinados que os do interior e foi por isso que após homogeneizados levaram a pós com maior distribuição de tamanhos de partículas. Isso não é uma deficiência da técnica em si, que tem a vantagem do aquecimento ocorrer na direção contrária da queima convencional, mas foi ocasionado pela forte perda de calor na parte superior do cadinho em contato com o ar.



a)



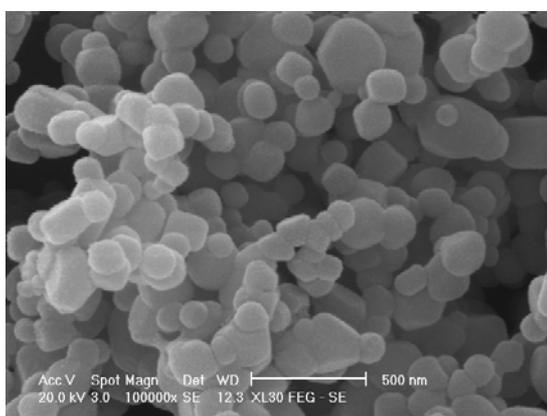
b)



c)



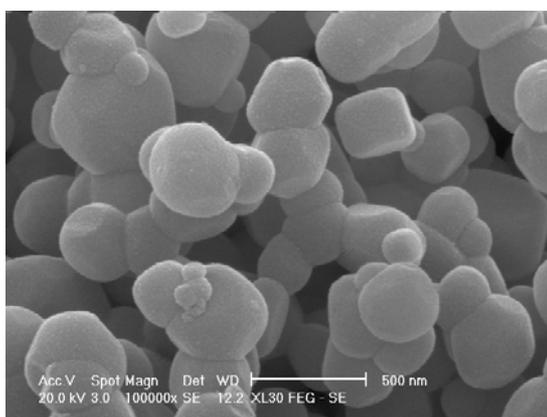
d)



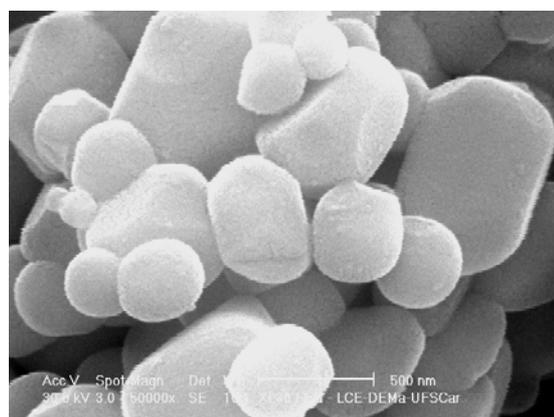
e)



f)

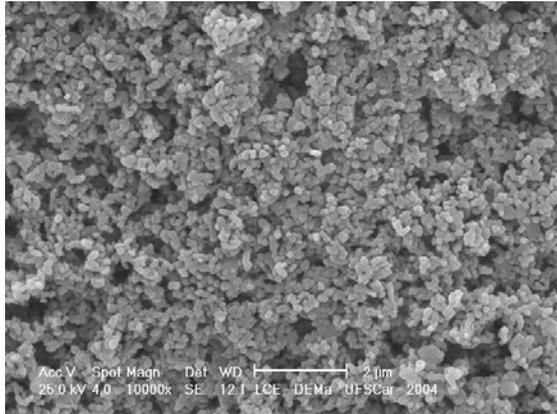


g)

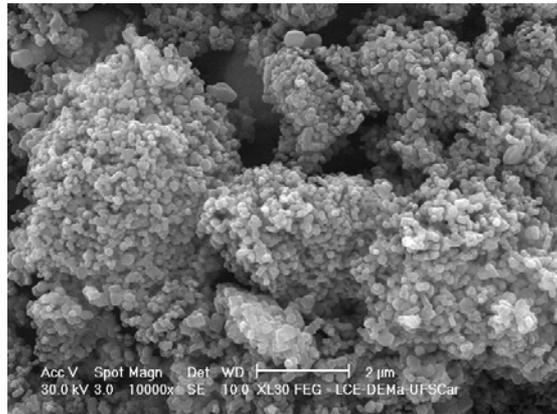


h)

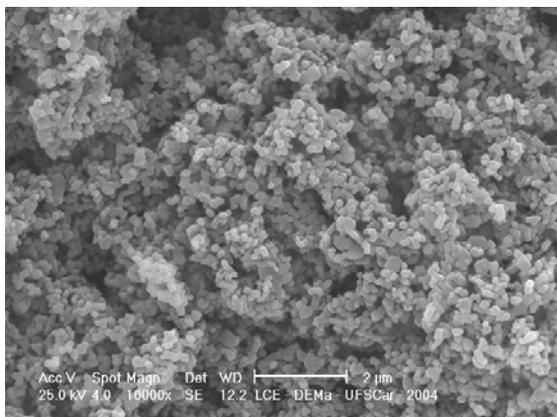
Figura 4.105 Pós de MgO calcinados em forno convencional à: a) 900 °C; c) 950 °C; e) 1000 °C; g) 1100 °C (taxa de 10 °C/min com patamar de 2 horas). Pós de MgO calcinados em microondas à: b) 900 °C; d) 950 °C; f) 1000 °C; h) 1100 °C (taxa de 50 °C/min com patamar de 30 minutos).



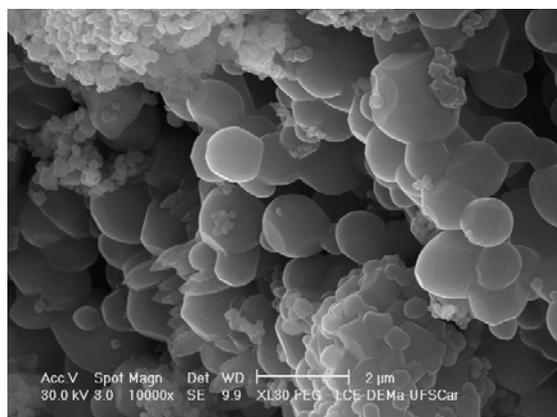
a)



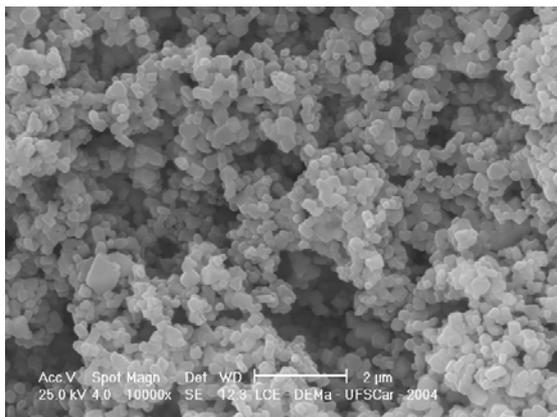
b)



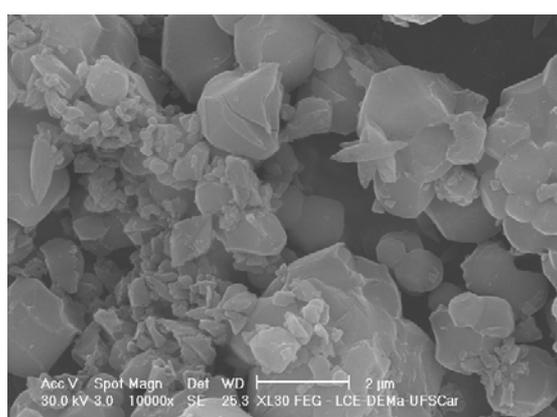
c)



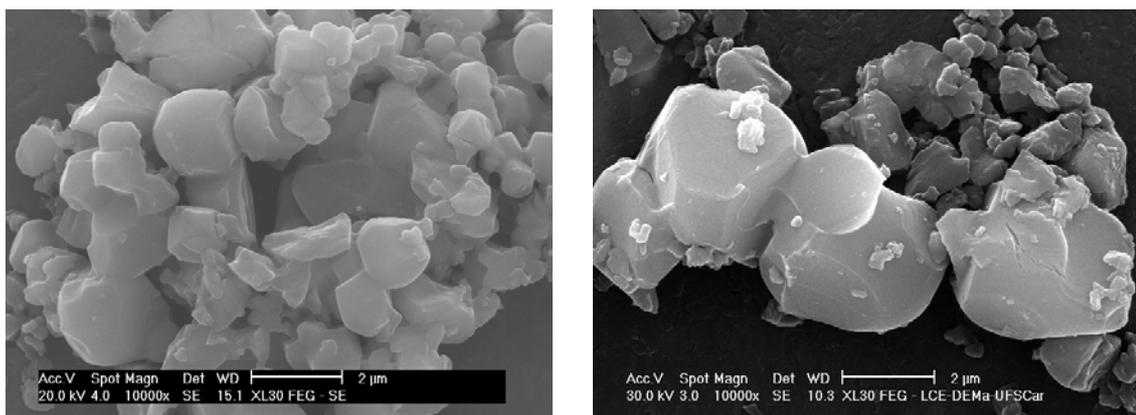
d)



e)



f)



g)

h)

Figura 4.106 Pós de MgO + Aditivo L calcinados em forno convencional à: a) 900 °C; c) 950 °C; e) 1000 °C; g) 1100 °C (taxa de 10 °C/min com patamar de 2 horas). Pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à: b) 900 °C; d) 950 °C; f) 1000 °C; h) 1100 °C (taxa de 50 °C/min com patamar de 30 minutos).

As Figuras 4.107 e 4.108 mostram respectivamente as curvas de tempo de reação versus temperatura dos cimentos preparados a partir do MgO padrão e com aditivo L, calcinados em microondas. Vale destacar que em nenhuma das composições foram adicionados aditivos plastificantes e dispersantes, pois se queria evitar qualquer variação em mais de um parâmetro que não fosse o tipo de calcinação, em forno convencional ou em microondas. Somente a concentração de água do cimento aditivado foi ajustada para evitar a exudação das matérias primas do cimento, de 60% para 50%.

Da análise das curvas das Figuras 4.107 e 4.108, pode-se constatar que a calcinação em microondas contribuiu mais para o aumento do tempo de início de reação dos cimentos aditivados se comparada à calcinação em forno convencional. Este resultado só vem a reforçar a importância da área superficial específica como variável determinante no tempo de pega destes cimentos. Na Figura 4.102 observou-se que a calcinação em microondas contribuiu muito mais para o decréscimo na área superficial dos pós de MgO aditivados que dos pós de MgO padrão.

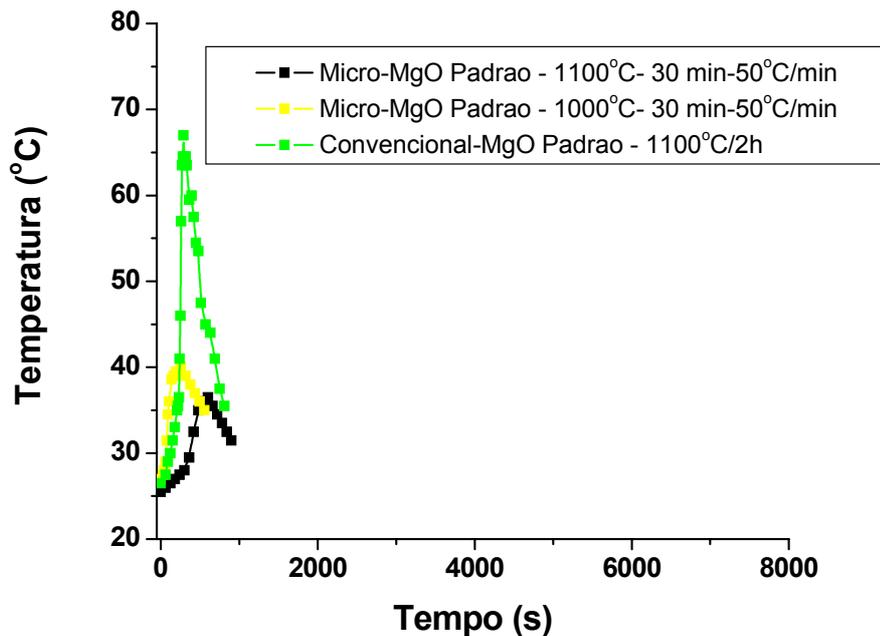


Figura 4.107 Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós de MgO, calcinados em microondas a diferentes temperaturas (retardantes = 15% com 60% H<sub>2</sub>O).

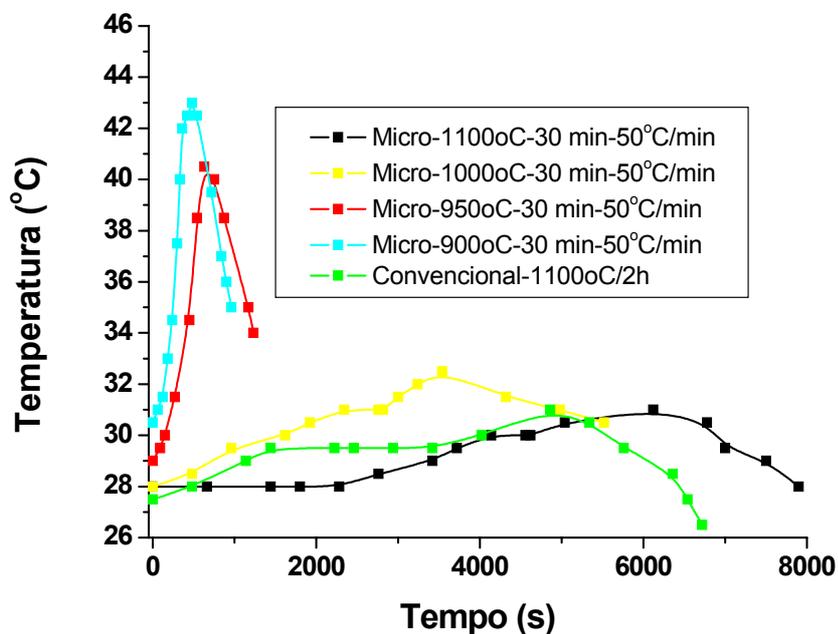


Figura 4.108 Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós aditivados com aditivo L, calcinados em microondas a diferentes temperaturas (retardantes = 15% com 50% H<sub>2</sub>O).

As Figuras 4.109 e 4.110 mostram respectivamente os resultados de porosimetria de mercúrio desses cimentos, preparados a partir de pós de MgO com e sem aditivos. Observa-se que independentemente da presença ou não do aditivo, a calcinação em microondas levou a cimentos com menores volumes de poros se comparado aos obtidos com pós calcinados pelo método tradicional. Tal comportamento estaria associado à distribuição mais larga dos tamanhos das partículas dos pós calcinados em microondas. É sabido que a porosidade dos cimentos de fosfato de magnésio está diretamente ligada ao empacotamento das partículas de MgO. O fato dos pós calcinados em microondas apresentarem distribuição mais larga no tamanho dessas partículas favoreceu mais este empacotamento.

Contudo há um limite, como pode ser verificado ao se comparar as curvas para os cimentos com MgO aditivado e calcinado à 1000 °C e 1100 °C (em microondas). A partir de 1000 °C houve provavelmente uma piora no empacotamento desses pós. Ou até mesmo um novo excesso de água, dado o maior volume de poros de grandes tamanhos do cimento com MgO calcinado a 1100 °C, de menor área superficial específica (Figura 4.102) e maior a tendência a exudação para um volume fixo de água.

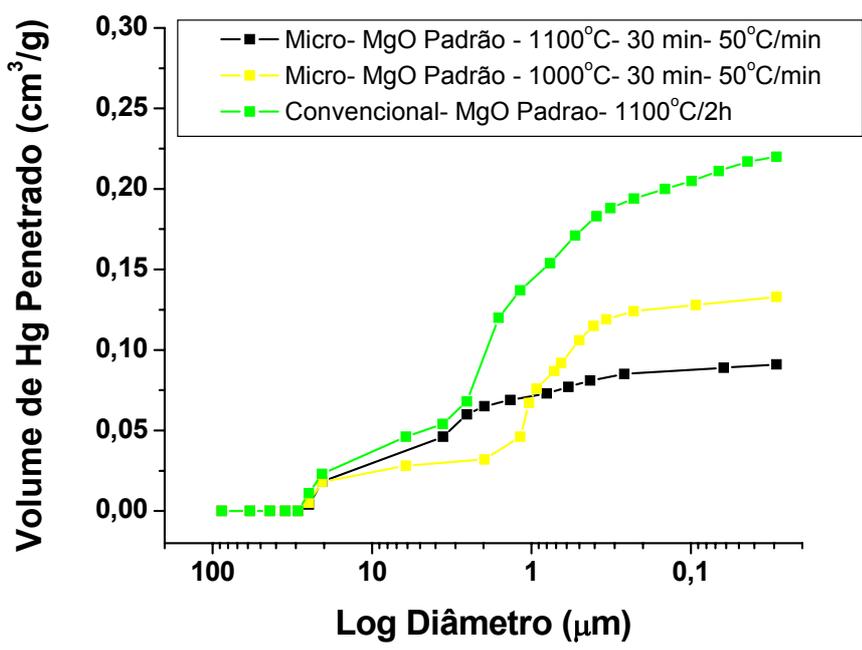


Figura 4.109 Porosimetria de Hg dos cimentos com pós de MgO padrão calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Concentração de H<sub>2</sub>O de 60%.

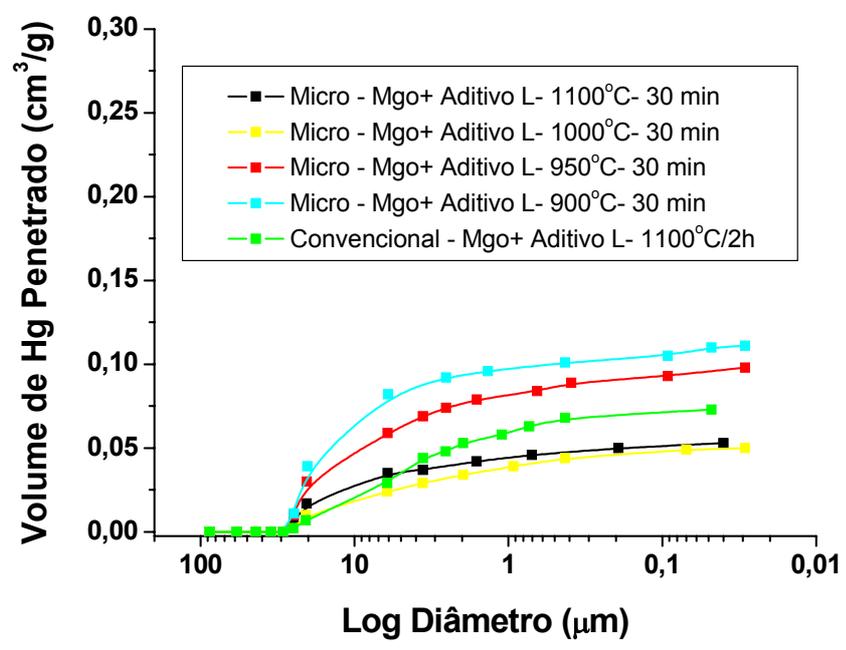
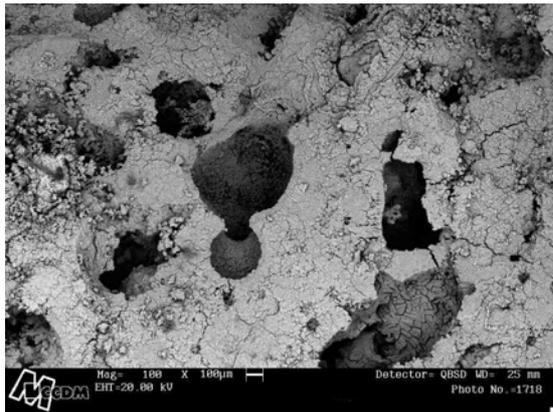


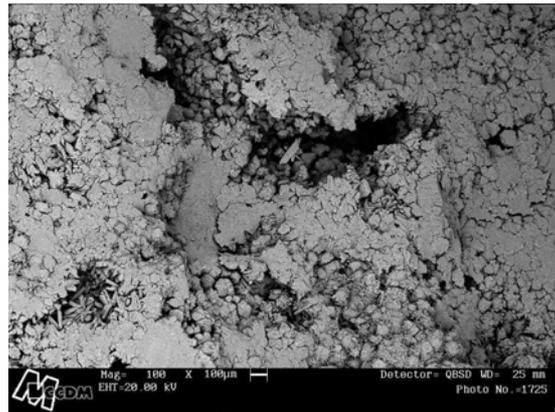
Figura 4.110 Porosimetria de Hg dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Concentração de H<sub>2</sub>O de 50%.

A Figura 4.111 mostra as micrografias dos cimentos preparados a partir de pós de MgO padrão calcinados em microondas a diferentes temperaturas. Como era de se esperar, o aumento da temperatura de calcinação levou a cimentos com menor porosidade aberta, como pode ser visto pela Figura 4.111– a e pela Figura 4.111– b. Este resultado está de acordo com o verificado na Figura 4.109. Nota-se ainda que o aumento da temperatura de calcinação levou a cimentos com fases hidratadas muito mais homogêneas. Isso porque essas fases tiveram maior tempo para nucleação e crescimento, tendo em vista o aumento no tempo de pega destes cimentos.

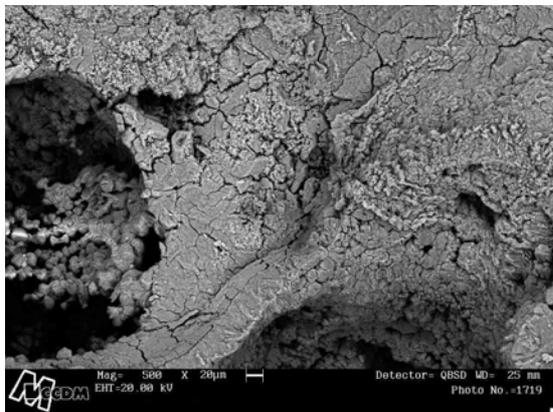
Para os cimentos preparados com pós aditivados e calcinados em microondas (Figura 4.112), ocorreu o mesmo comportamento. Como era de se esperar, esses cimentos apresentaram menor porosidade que os sem aditivos. É importante chamar a atenção para a microestrutura mais densa do cimento com MgO calcinado a 1000 °C, estando de acordo com os resultados de porosimetria de Hg da Figura 4.110.



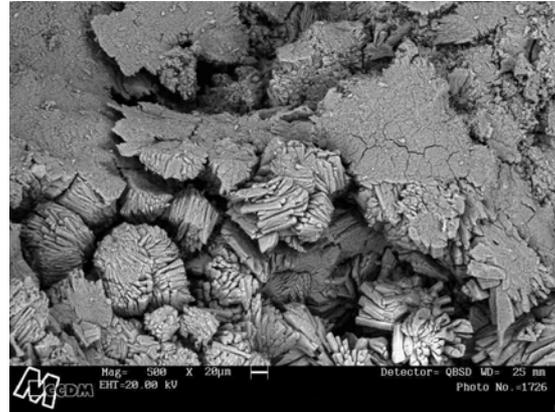
a)



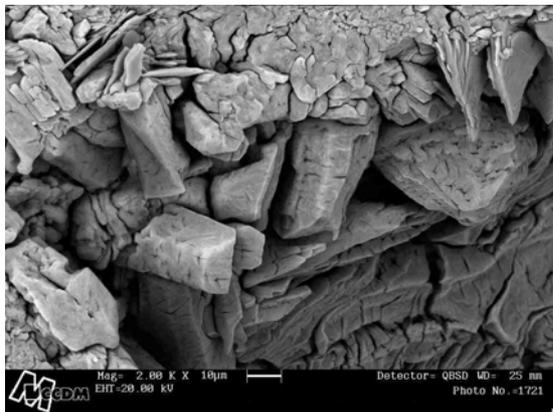
b)



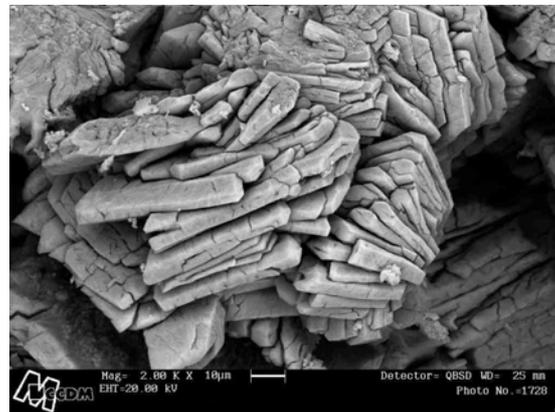
c)



d)



e)



f)

Figura 4.111 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO padrão calcinados em microondas à diferentes temperaturas: a) 1000 °C – 100x; b) 1100 °C – 100x; c) 1000 °C – 500x; d) 1100 °C – 500x; e) 1000 °C – 2000x; f) 1100 °C – 2000x.

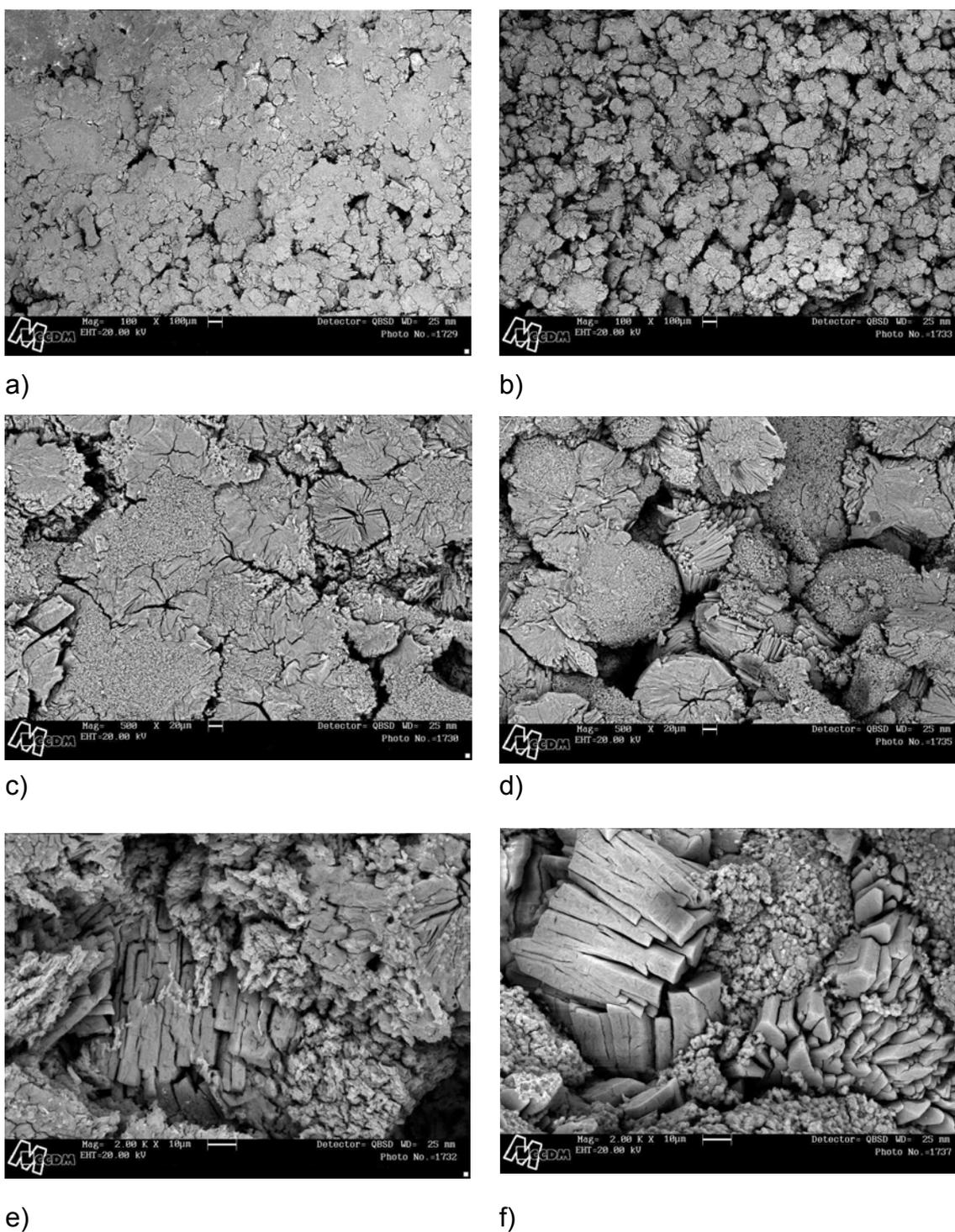


Figura 4.112: Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à diferentes temperaturas: a) 1000 °C – 100x; b) 1100 °C – 100x; c) 1000 °C – 500x; d) 1100 °C – 500x; e) 1000 °C – 2000x; f) 1100 °C – 2000x.

As Figuras 4.113 e 4.114 mostram respectivamente os difratogramas de raios X dos cimentos preparados a partir dos pós com e sem aditivos, calcinados em microondas a diferentes temperaturas. Pode-se observar que a calcinação em microondas favoreceu a diminuição da concentração de dittmarita, independentemente do MgO empregado ser ou não aditivado. Isso pode ser constatado na Figura 4.113 ao se comparar os espectros de difração dos cimentos com MgO calcinado à 1100 °C em forno convencional e em microondas. O mesmo vale para os pós aditivados, ao se comparar os espectros de difração das Figuras 4.114 e 4.80 (cimentos com pós de MgO + Aditivo L calcinados em forno convencional a diferentes temperaturas).

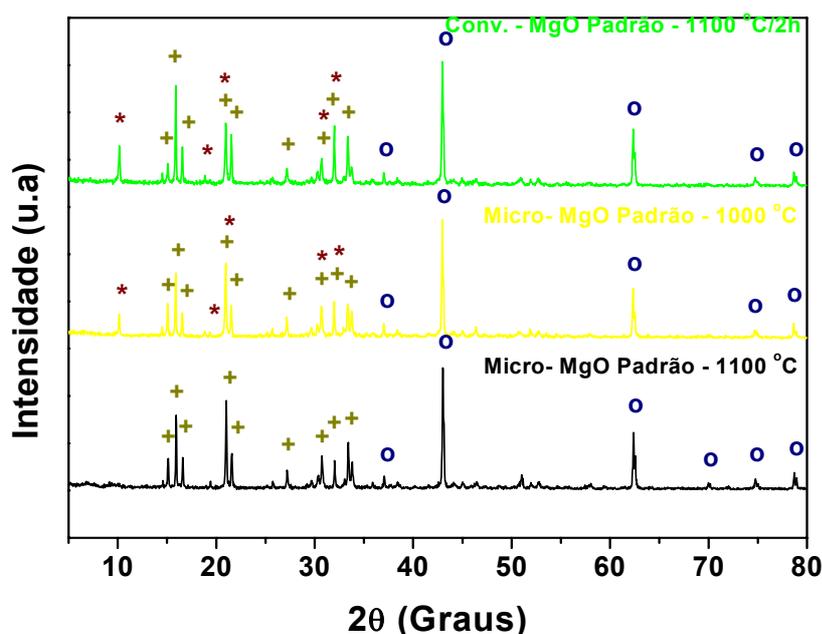


Figura 4.113 Difratogramas de raios X dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO padrão calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Fases: + - struvita; \* - dittmarita; o - óxido de magnésio.

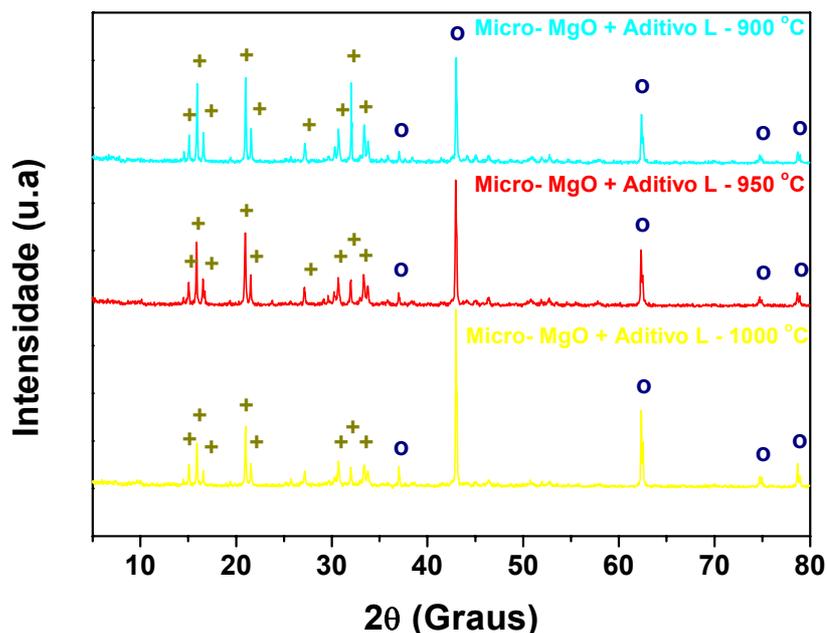


Figura 4.114 Difratomogramas de raios X dos cimentos preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L calcinados a diferentes temperaturas em microondas. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

Vale mais uma vez destacar que os efeitos da queima em microondas foram ligeiramente maiores para os pós aditivados, onde o aditivo L provavelmente acoplou melhor a radiação de microondas que o próprio óxido de magnésio. A literatura [32] reporta que o MgO é considerado um material de baixa perda dielétrica e “transparente” ao microondas, onde a radiação o atravessa totalmente sem sofrer atenuação. Ou seja, um material de baixa geração de calor. Isso não quer dizer que a escolha deste método de calcinação tenha sido inadequada para este tipo de material (quando puro). Pelo contrário, a queima em microondas teve a vantagem de ter sido realizada a uma taxa cinco vezes maior, com um tempo de patamar quatro vezes menor. Isso representou antes de tudo uma economia de tempo e provavelmente nos custos de calcinação do MgO.

Já os pós aditivados e calcinados a 1000 °C em microondas apresentaram melhores propriedades que os calcinados em forno convencional

a 1100 °C, levando a cimentos com menor volume de poros abertos e com tempos de início de reação (medida indireta do tempo de pega) similares. Isso quer dizer que, especificamente para os pós aditivados, a queima em microondas possibilitou um abaixamento da temperatura de calcinação de cerca de 100 °C, com um menor tempo total de queima.

Vale ressaltar que o tempo de pega dos cimentos com MgO aditivado já era adequado, tomando por base o que foi discutido na etapa 05 deste trabalho (estudo da aditivação do MgO). Mais importante então seria diminuir os custos associados à calcinação em microondas, sem que fossem afetados os valores alcançados para o tempo de reação (pega) dos cimentos aditivados. A diminuição do tempo de patamar durante a queima em microondas oferecia uma perspectiva para isso.

A Figura 4.115 mostra então o efeito da variação do tempo de patamar nas curvas de tempo versus temperatura de reação dos cimentos preparados com pós aditivados e calcinados a 1000 °C. Ao se diminuir o tempo de patamar de trinta para quinze minutos, o tempo de reação (pega) foi significativamente alterado, a ponto de ser menor que o do cimento empregando pós de MgO aditivados e calcinados em forno convencional.

A Figura 4.116 mostra o porquê disso. Nota-se que as curvas de área superficial específica dos pós aditivados e calcinados por trinta e sessenta minutos tendem a se estabilizar a partir da temperatura de 1000 °C. Era de se esperar então que cimentos preparados a partir destes pós apresentassem valores similares de tempo de reação. O mesmo não se pode dizer a respeito da curva para os pós calcinados por quinze minutos, com área superficial específica maior que a desses pós calcinados à 1000 °C.

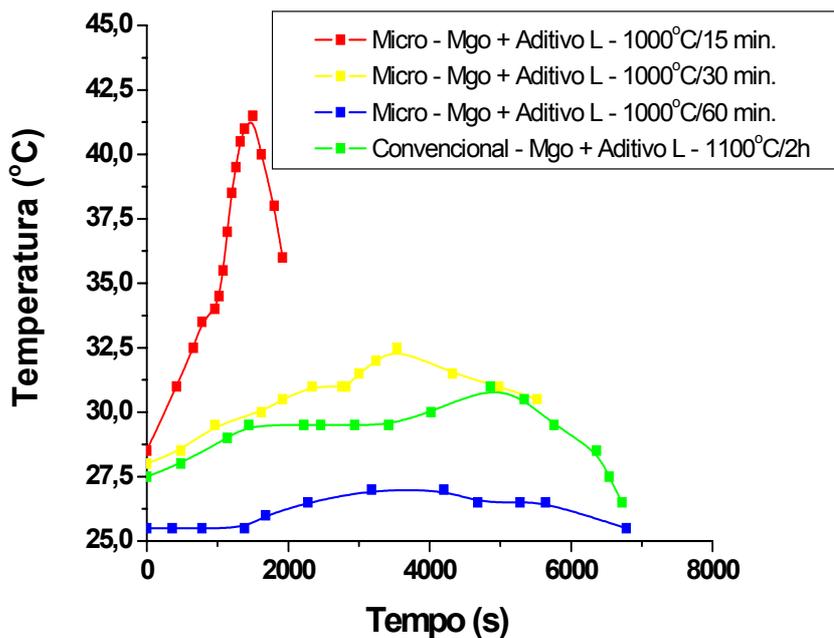


Figura 4.115 Curvas de tempo versus temperatura de reação para cimentos preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L, calcinados em microondas a 1000 °C com diferentes tempos de patamar (taxa de aquecimento de 50 °C/min e 60% de H<sub>2</sub>O).

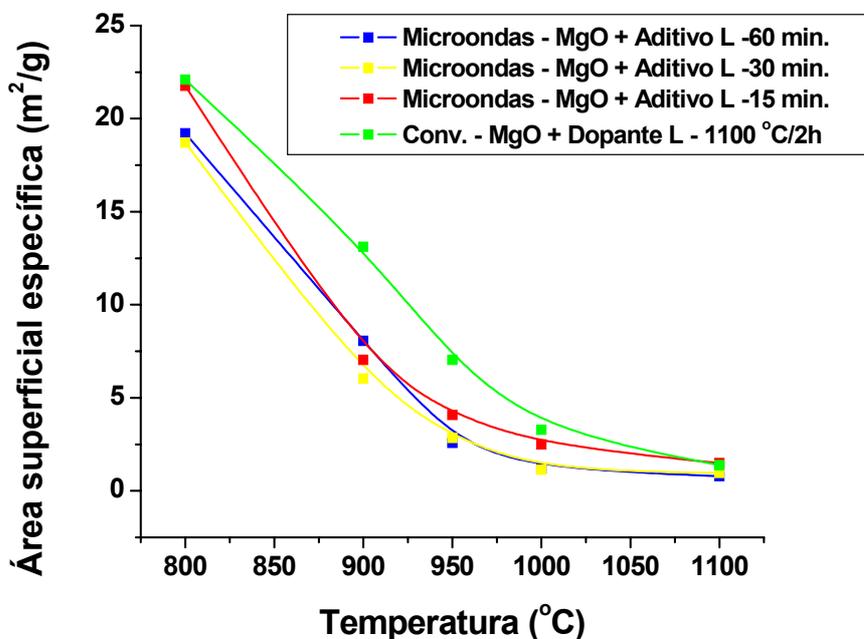
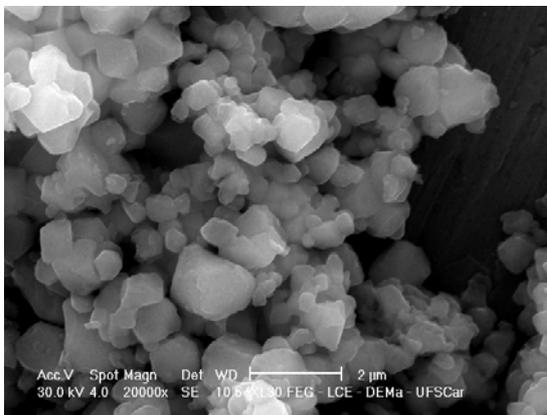
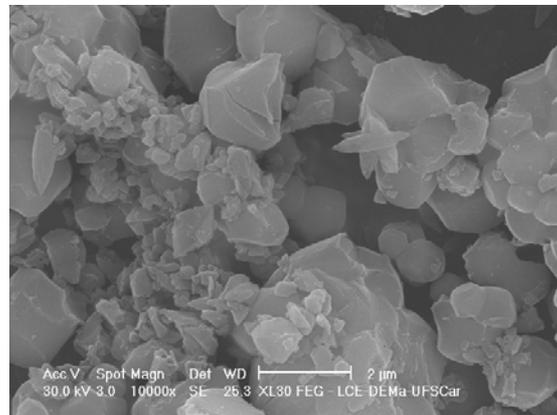


Figura 4.116 Curvas de área superficial versus temperatura para os pós de MgO calcinados em microondas em diferentes tempos de patamar.

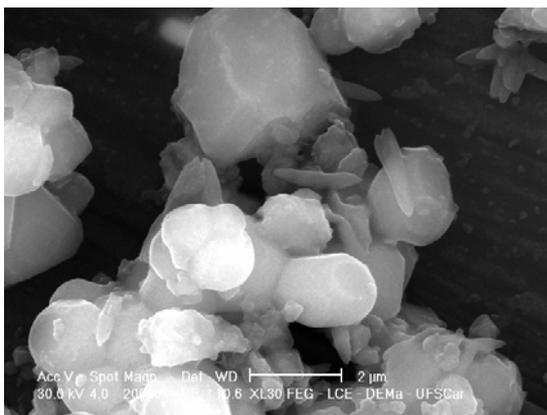
A Figura 4.117 mostra as micrografias dos pós de MgO com aditivo L calcinados a 1000° C em microondas, com diferentes tempos de patamar. Nota-se que o tamanho das partículas dos pós calcinados por quinze minutos é menor que a dos demais pós. Apesar do efeito da variação do tempo de patamar ser menor sobre o tamanho das partículas (Figura 4.117) que o da variação da temperatura de calcinação (Figura 4.106), ele foi mais que suficiente para alterar os valores de área superficial específica dos pós e conseqüentemente os de tempos de início de reação (pega) dos cimentos.



a)



b)



c)

Figura 4.117 Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO + Aditivo L, calcinados em microondas à 1000 °C com diferentes tempos de patamar: (a) 15 minutos; b) 30 minutos; e) 60 minutos.

A Figura 4.118 mostra as curvas de porosimetria de mercúrio dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO aditivados e calcinados à 1000 °C, com diferentes tempos de patamar. A diminuição do tempo de patamar para quinze minutos afetou de certa forma a porosidade aberta dos cimentos com MgO calcinado em microondas, mesmo sabendo que esse efeito foi menor que ao se variar a temperatura de calcinação (Figura 4.110). Mais uma vez vale ressaltar a importância de se verificar até que ponto a distribuição de tamanho de partículas afeta o empacotamento dos pós de MgO. Na Figura 4.119 nota-se que as curvas referentes aos dois pós de maior tempo de patamar são muito mais similares que a curva do pó calcinado por quinze minutos (15 minutos), de distribuição de tamanhos muito mais estreita. Esta é a razão do baixo volume de Hg penetrado para os cimentos preparados a partir de pós calcinados com maiores tempos de patamar.

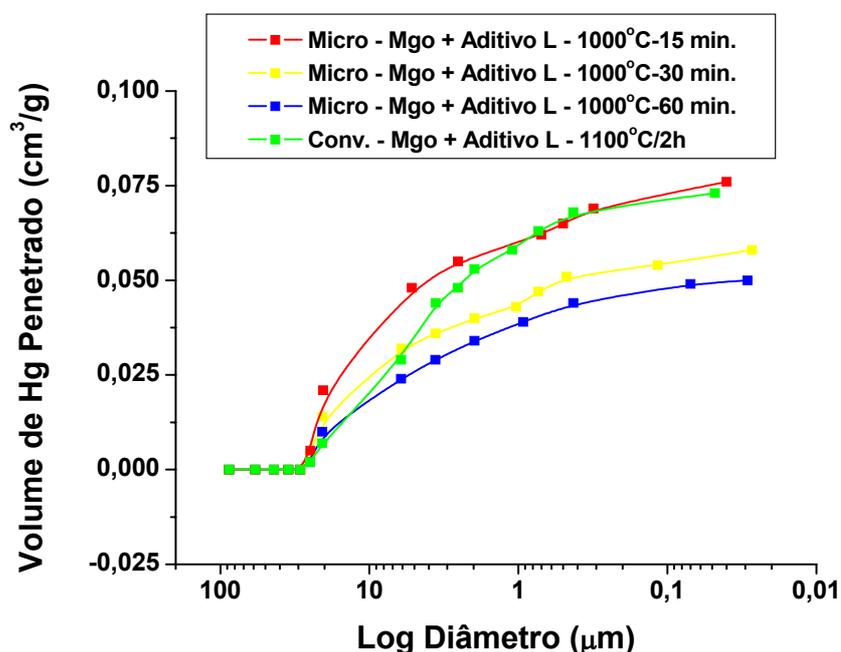


Figura 4.118 Porosimetria de Hg dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas a 1000 °C e com diferentes tempos de patamar. (Taxa de aquecimento de 50 °C/min).

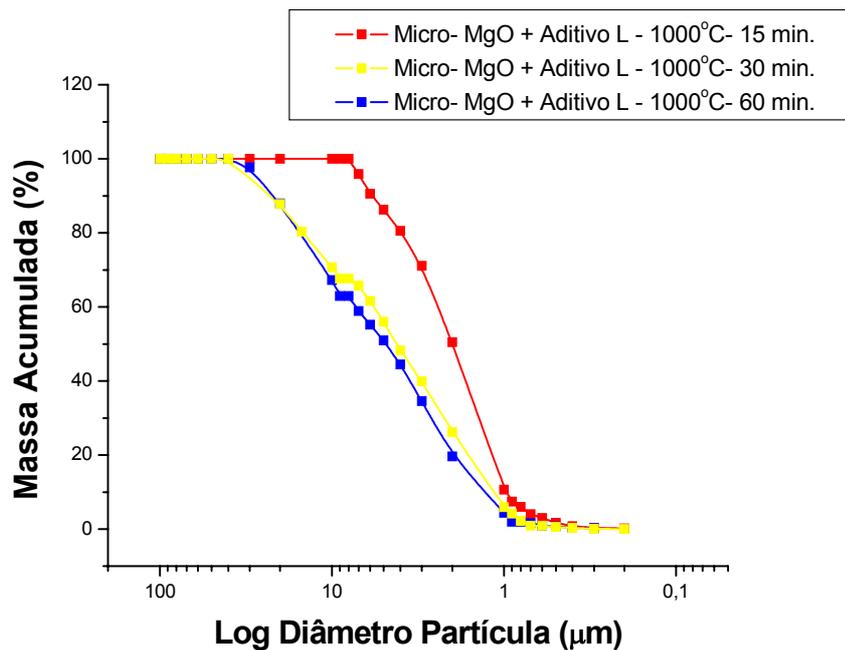


Figura 4.119 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas a diferentes tempos de patamar.

A Figura 4.120 mostra as curvas de difração de raios X dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à 1000 °C, com diferentes tempos de patamar. A calcinação dos pós de MgO por 15 minutos aparentemente levou a formação de maiores concentrações de fases hidratadas. Tal fato estaria associado a maior solubilidade dos pós de MgO calcinados à 1000 °C por 15 minutos.

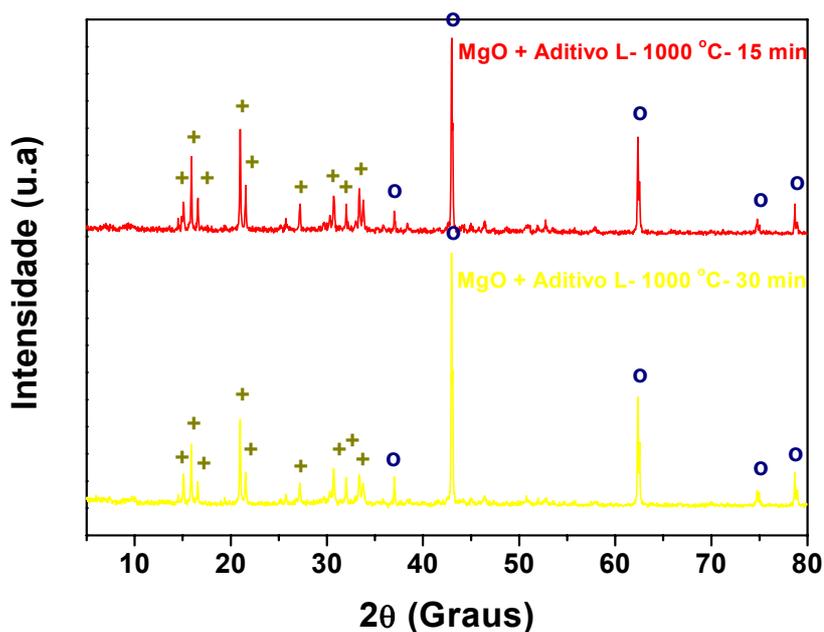


Figura 4.120 Difratogramas de raios X dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à 1000 °C com diferentes tempos de patamar. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio.

A Figura 4.121 mostra as micrografias dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO com aditivo L, calcinados a 1000 °C em microondas, em diferentes tempos de patamar. Nota-se que os cimentos preparados com pós calcinados por 15 minutos apresentam maior volume de poros de maior tamanho, como também mostrou os resultados da Figura 4.118. Contudo não foram detectadas diferenças na morfologia e no tamanho dos cristais de struvita presentes.

Desta forma, pode-se afirmar que a diminuição do tempo de patamar afetou demasiadamente as boas propriedades dos cimentos preparados com pós calcinados por trinta minutos. O aumento do tempo de patamar para sessenta minutos trouxe melhoras para essas propriedades, mas não a ponto de compensar o aumento do tempo e do custo da calcinação. Ou seja, a temperatura de 1000 °C, com tempo de patamar de trinta minutos é até o momento a condição de queima mais adequada para calcinação dos pós de MgO aditivados em microondas.

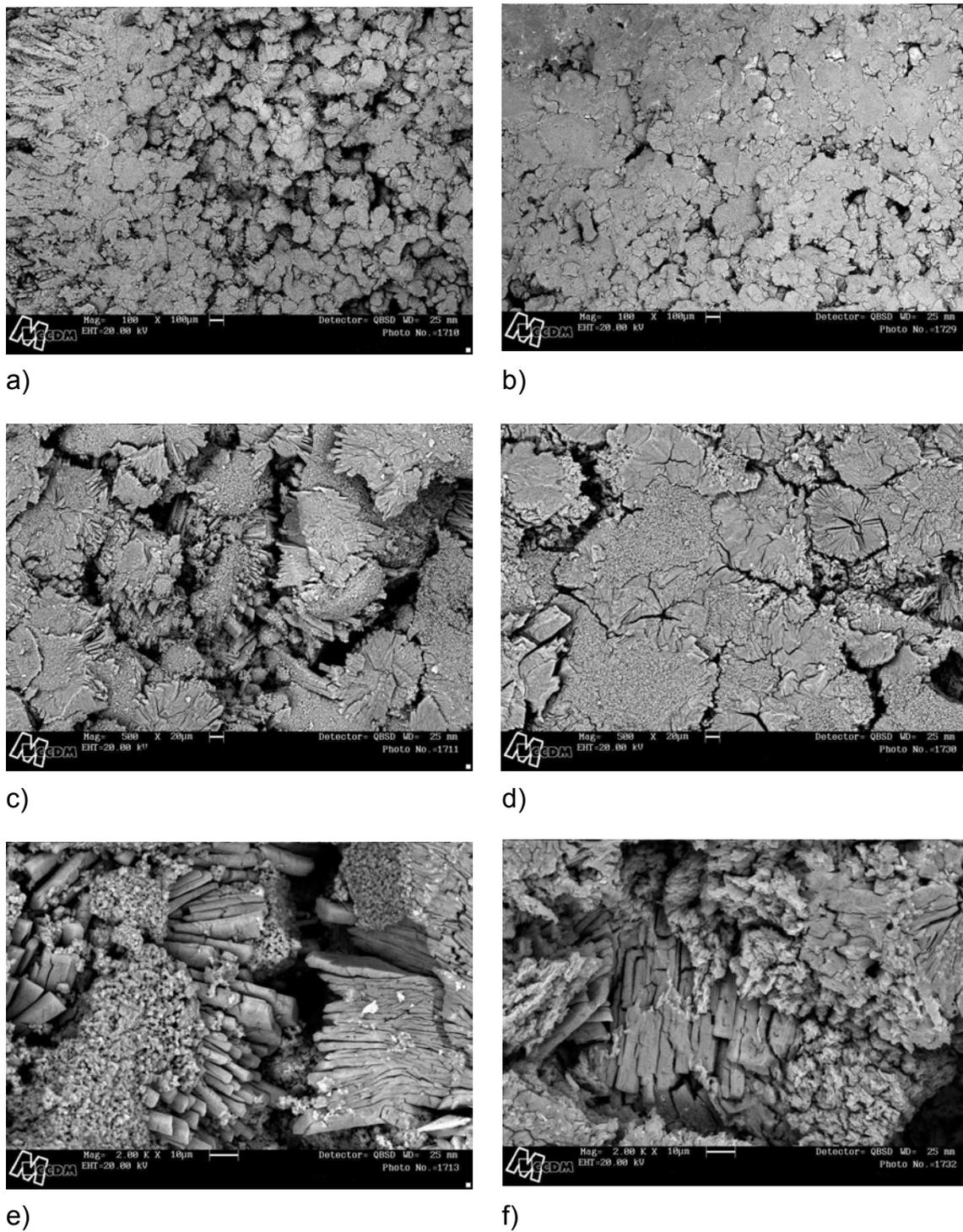


Figura 4.121 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas com diferentes tempos de patamar: a) 15 min. (100x); b) 30 min. (100x); c) 15 min. (500x); d) 30 min. (500x); e) 15 min. (2000x); f) 30 min. (2000x).

Uma outra forma de diminuição dos custos da queima em microondas seria pelo aumento da taxa de aquecimento. A Figura 4.122 mostra as curvas de tempo de pega dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO + Aditivo L, calcinados à 1000 °C com diferentes taxas de aquecimento. O aumento da taxa de aquecimento comprometeu ligeiramente os valores de tempo de reação dos cimentos. Isso se deveu ao maior valor de área superficial dos pós quando calcinados a uma taxa de aquecimento de 100 °C/min ( $1,65 \text{ m}^2/\text{g}$ ), contra  $1,15 \text{ m}^2/\text{g}$  para os pós calcinados a 50 °C/min na mesma temperatura (1000 °C).

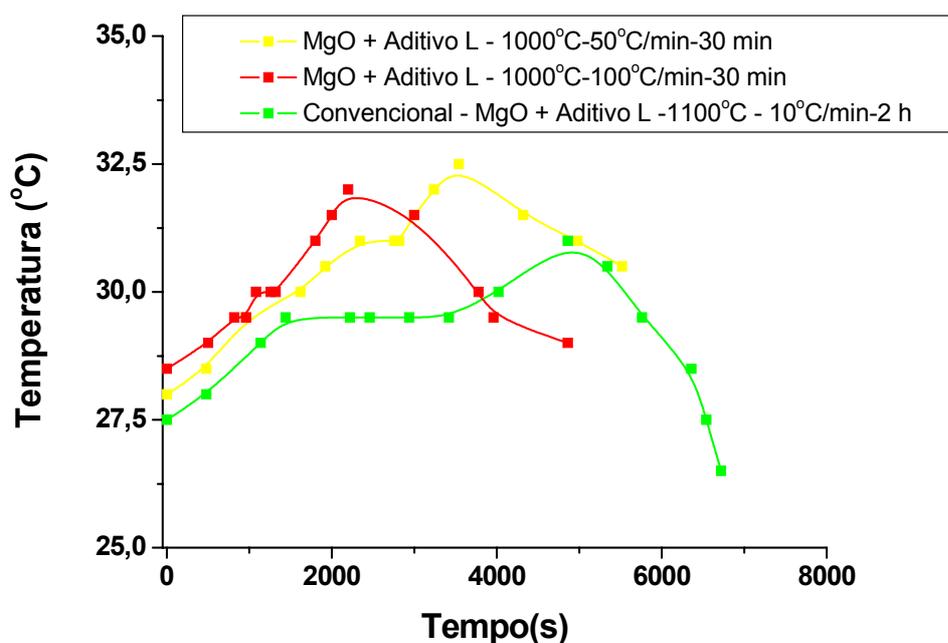
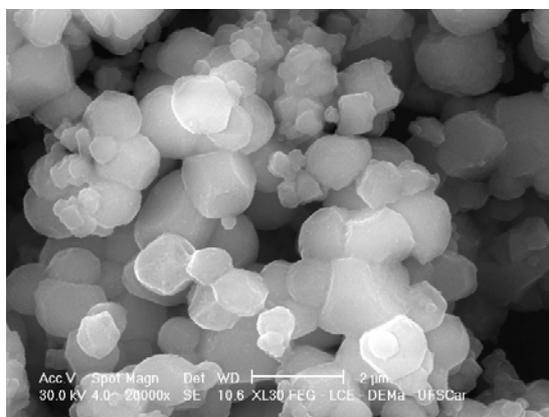
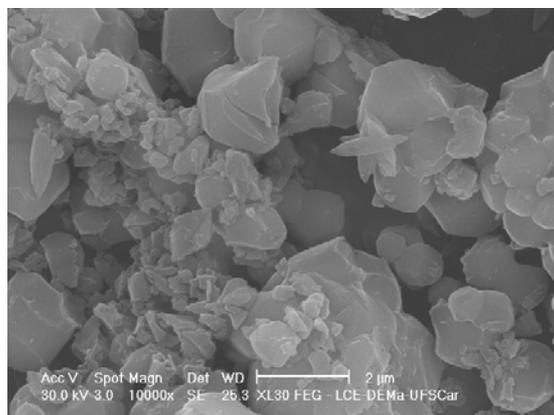


Figura 4.122 Curvas de tempo versus temperatura de início de reação para cimentos preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L, calcinados em microondas à 1000°C e com diferentes taxas de aquecimento. (Relação ácido bórico/MgO = 15% com 50% H<sub>2</sub>O).

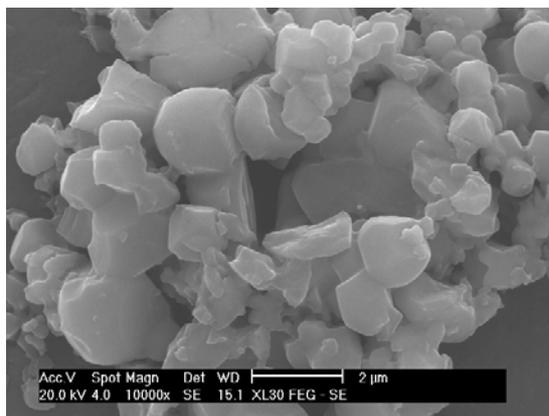
A Figura 4.123 mostra as micrografias dos pós de MgO com aditivo L calcinados nestas condições. Foi observado que os pós calcinados em microondas apresentavam tamanhos de partículas muito menos homogêneos. Tal fato seria uma consequência da sua distribuição mais larga de tamanhos se comparada à dos pós calcinados em forno convencional. O aumento da taxa de aquecimento não modificou esta tendência, muito pelo contrário, parece ter contribuído para o aumento da distribuição de tamanhos das partículas.



a)



b)



c)

Figura 4.123 Microscopia eletrônica de varredura dos pós de MgO+ Aditivo L calcinados a 1000 °C por 30 minutos em microondas a diferentes taxas de aquecimento: a)50°C/min; b)100°C/min; c) Forno convencional (Padrão de referência)– 1100°C/2h-10°C/min.

A Figura 4.124 mostra os resultados de porosimetria de mercúrio dos cimentos preparados a partir dos pós de MgO aditivados e calcinados a 1000 °C com diferentes taxas de aquecimento. Pode-se observar que o emprego de uma taxa de aquecimento mais rápida aumentou ligeiramente o volume de poros de grandes tamanhos neste cimento. Contudo este aumento foi menor que o obtido ao se diminuir o tempo de patamar. O mesmo comportamento ocorreu também para as curvas de distribuição de tamanhos de partículas da Figura 4.125 quando comparadas às da Figura 4.119 (efeito do tempo de patamar). Isso quer dizer que o tempo de patamar possui um efeito muito maior sobre a mudança destas propriedades que a variação da taxa de aquecimento. O mesmo efeito vale para o tempo de início de reação (Figuras 4.115 e 4.125).

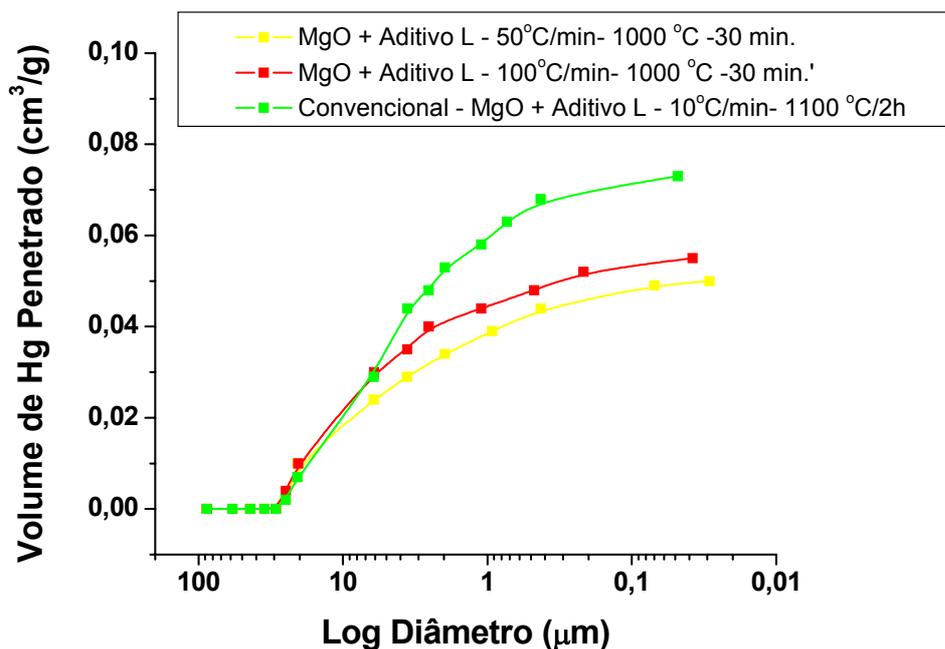


Figura 4.124 Porosimetria de Hg dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas à 1000 °C, com diferentes taxas de aquecimento e com tempo de patamar de 30 minutos.

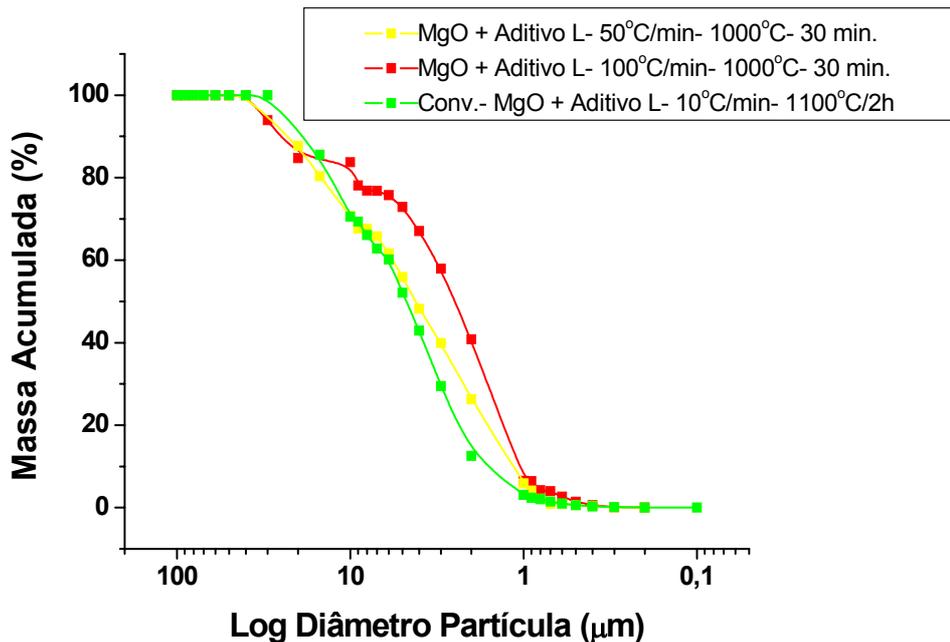


Figura 4.125 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO + Aditivo L calcinados em microondas a diferentes taxas de aquecimento e com tempo de patamar de trinta minutos.

Apesar do seu impacto ter sido menor que causado pela variação do tempo de patamar, acredita-se que a calcinação a uma taxa de 100 °C/min não seja a mais adequada, em virtude da ligeira piora nas propriedades do cimento e da maior dificuldade em se controlar as condições de calcinação. Quando calcinados a taxa de 100 °C/min, o ciclo de queima real só coincidiu com o programado a temperaturas próximas a 350 °C. Sem falar que a calcinação não estando sob controle, maior é a tendência à não homogeneidade dos pós. Apesar dos benefícios desta não homogeneidade sobre o empacotamento das partículas e os resultados de porosimetria de Hg, a um certo grau pode levar a cimentos com tempos de pega pouco reproduzíveis.

No estudo sobre aditivos, constatou-se que o aumento na concentração do aditivo L pouco contribuiu para a melhora das propriedades dos pós de MgO calcinados a 1100 °C/2h em forno convencional. Contudo observou-se na calcinação em microondas que há um acoplamento preferencial da radiação

microondas com o aditivo L, motivo pelo qual a calcinação por este método intensificou a distância que já existia entre as propriedades do MgO padrão e do aditivado calcinados em forno convencional. Desta forma, o aumento da concentração do aditivo L também oferece uma perspectiva de melhora das propriedades destes pós, ao contrário do que ocorreu para o método anterior. Ou até mesmo de diminuição da temperatura de calcinação, com propriedades similares aos dos pós aditivados e calcinados em microondas a 1000 °C por trinta minutos.

A Figura 4.126 mostra as curvas de tempo de pega para os cimentos preparados a partir dos pós de MgO com 0,75% em mol de aditivo L, calcinados a diferentes temperaturas em microondas.

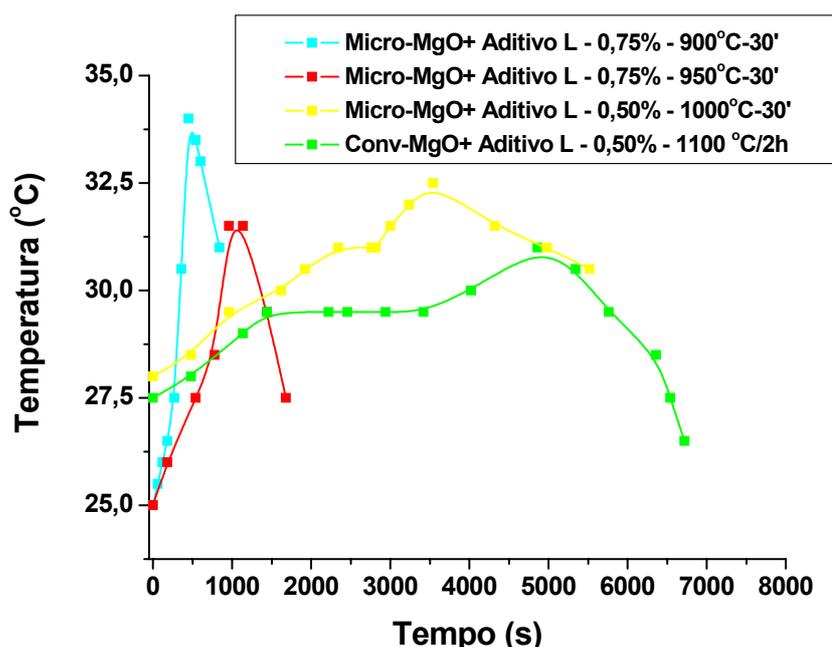


Figura 4.126 Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir de pós com 0,75% em mol de aditivo L, calcinados em microondas a diferentes temperaturas, com tempo de patamar de trinta minutos. (ácido bórico/MgO = 15% com 50% H<sub>2</sub>O).

Nota-se que mesmo com maiores concentrações de aditivos, a diminuição da temperatura de calcinação reduziu os valores de tempo de início de reação dos cimentos. Isso porque a área superficial específica destes pós (Tabela 4.22) é bem maior que a dos pós calcinados em forno convencional a 1100 °C/2h e que a dos pós calcinados em microondas a 1000 °C por 30 minutos.

Tabela 4.22 Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L (0,75%) calcinados à diferentes temperaturas, a uma taxa de 50°C/min e com tempo de patamar de 30 minutos.

MgO + Aditivo L	Temperatura (° C)	Método de Calcinação	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
0,75%	900	Microondas	4,18
0,75%	950	Microondas	2,36
0,50%	1000	Microondas	1,15
0,50%	1100	Convencional	1,38

A Figura 4.127 mostra os resultados de porosimetria de mercúrio para os cimentos da Figura 4.126. Novamente o aumento da concentração de aditivos não surtiu o efeito desejado na densificação dos cimentos. Isto também pode ser constatado ao se analisar as micrografias da Figura 4.128 que mostram o maior volume de poros de grandes tamanhos para as amostras com maior concentração de aditivos.

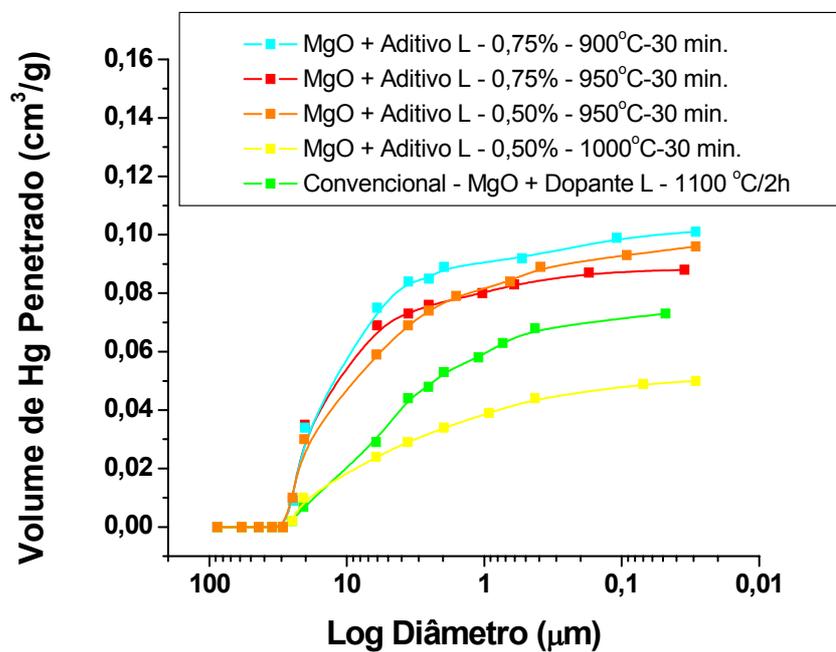
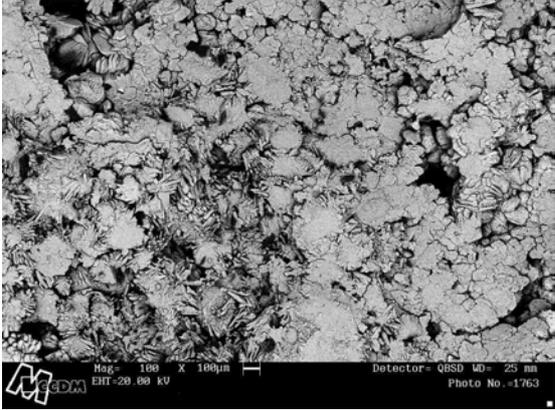
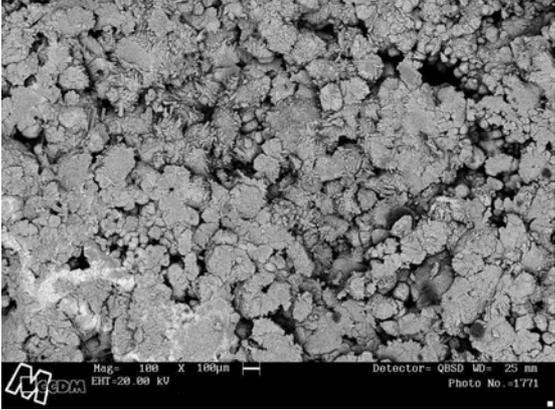


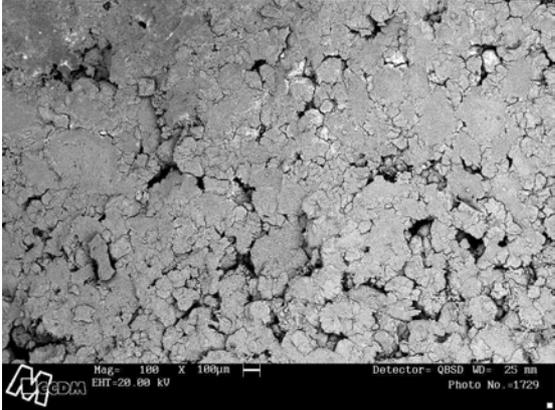
Figura 4.127 Porosimetria de Hg dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L (0,75%) calcinados em microondas à diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 50 °C/min e tempo de patamar de 30 minutos.



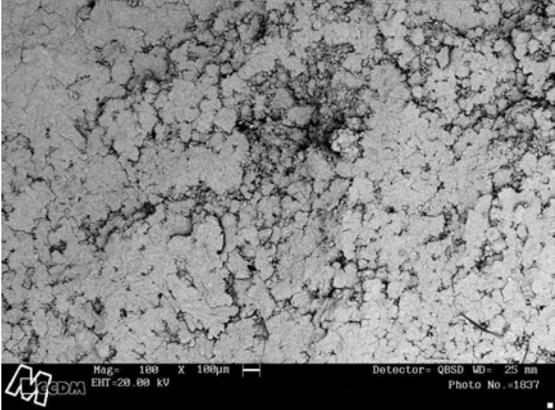
a)



b)



c)



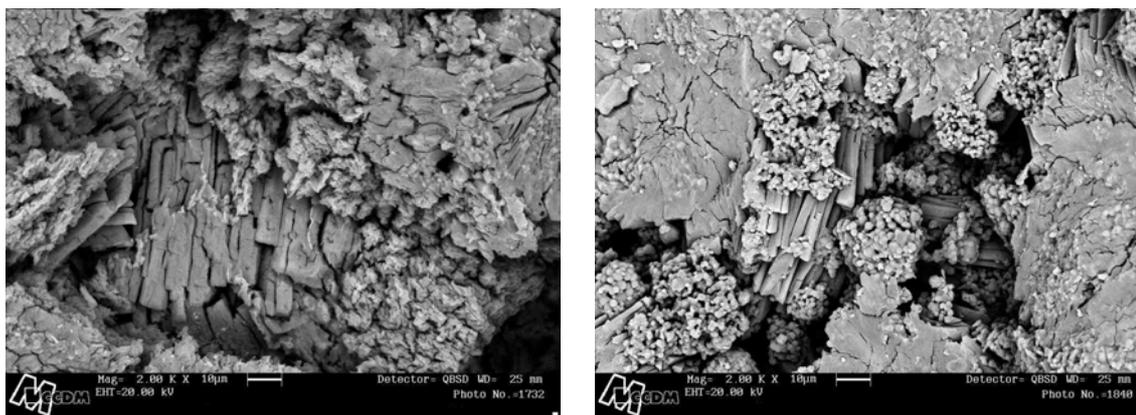
d)



e)



f)

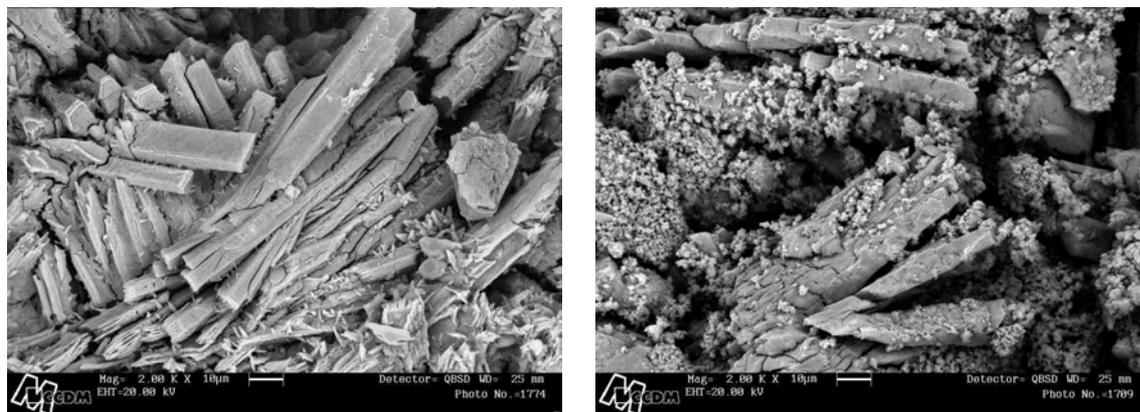


g)

h)

Figura 4.128 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados sob diferentes condições: a) 0,75% aditivos a 900 °C em microondas (100x); b) 0,75% de aditivos a 950 °C em microondas (100x); c) 0,5% aditivos a 1000 °C em microondas (100x); d) 0,5% aditivos a 1100 °C em forno convencional (100x); e) 0,75% aditivos a 900 °C em microondas (2000x); f) 0,75% aditivos a 950 °C em microondas (2000x); g) 0,5% aditivos a 1000 °C em microondas (2000x); h) 0,5% aditivos a 1100 °C em forno convencional (2000x).

Nota-se ainda que o tamanho dos cristais de struvita formados nos cimentos com pós com maiores concentrações de aditivos calcinados em microondas são também bem maiores que os demais. Acredita-se que tal comportamento advém da menor temperatura de calcinação para os pós aditivados com 0,75% de aditivos e não devido à presença em si do aditivo L em maior concentração como pode ser constatado pela Figura 4.129. Nota-se que o tamanho dos cristais de struvita é bastante próximo para os cimentos com pós calcinados na mesma temperatura, mas com diferentes concentrações de aditivos. Tal comportamento já havia sido verificado na Figura 4.88, no estudo da aditivação dos pós e queima em forno convencional.



a)

b)

Figura 4.129 Microscopia eletrônica de varredura dos cristais de struvita dos cimentos preparados a partir de pós de MgO calcinados em microondas a 950°C com diferentes concentrações de aditivos: a) 0,75% de aditivo L; b) 0,50% de aditivo L.

Assim, pode-se afirmar que o aumento da concentração de aditivos não surgiu o efeito esperado na otimização das propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio, não sendo possível a diminuição da temperatura de calcinação dos pós de MgO.

Desta forma, a temperatura de 1000 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min e com um tempo de patamar de trinta minutos é o ciclo de queima mais adequado para a calcinação dos pós de MgO com aditivo L em microondas. Essas condições possibilitaram a obtenção de pós com alto empacotamento e baixa área superficial, levando a cimentos com propriedades melhores que as com MgO + Aditivo L calcinado em forno convencional. A queima em microondas possibilitou a diminuição em 100 °C da temperatura de calcinação, um aumento de cinco vezes da taxa de aquecimento e uma diminuição em quatro vezes do tempo de patamar.

Contudo os resultados não foram totalmente satisfatórios, pois a temperatura de calcinação a 1000 °C era ainda considerada elevada.

Acreditava-se que a pouca absorção da radiação de microondas pelos pós de MgO, de baixa perda dielétrica, impediu uma diminuição ainda maior nesta temperatura de calcinação. Sabe-se no entanto, que uma correta seleção de aditivos poderia reduzir ainda mais a área superficial e assim aumentar o tempo de pega dos cimentos. Bastava que fossem empregadas matérias primas em sua composição com alta absorção de radiação microondas (susceptores). Exemplos desses materiais são o carbeto de silício (SiC), o sulfeto de ferro, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), o óxido de zinco (ZnO), e as ferritas.

A magnetita é um excelente susceptor, conhecido por absorver muita radiação microondas. Na tentativa de se diminuir ainda mais a temperatura de calcinação, além de aumentar o tempo de pega, foram adicionados de 5 a 15% em massa de magnetita aos pós de MgO. Estes pós foram misturados a seco e passados em peneira malha 100 mesh para homogeneização. A Figura 4.130 mostra as curvas de tempo versus temperatura de início de reação dos cimentos preparados a partir da mistura destes pós calcinados em microondas.

Nota-se que a presença da magnetita possibilitou o aumento do tempo de reação (medida indireta do tempo de pega) deste cimento, uma vez que quando incorporado aos pós de MgO aditivados, diminuiu a sua área superficial como pode ser visto pela Tabela 4.23. Na concentração de 15%, abaixou em mais 100 °C a temperatura de calcinação do MgO, levando a cimentos com tempos de pega similares aos obtidos com MgO aditivado e calcinado a 1000 °C em microondas, só que numa temperatura menor.

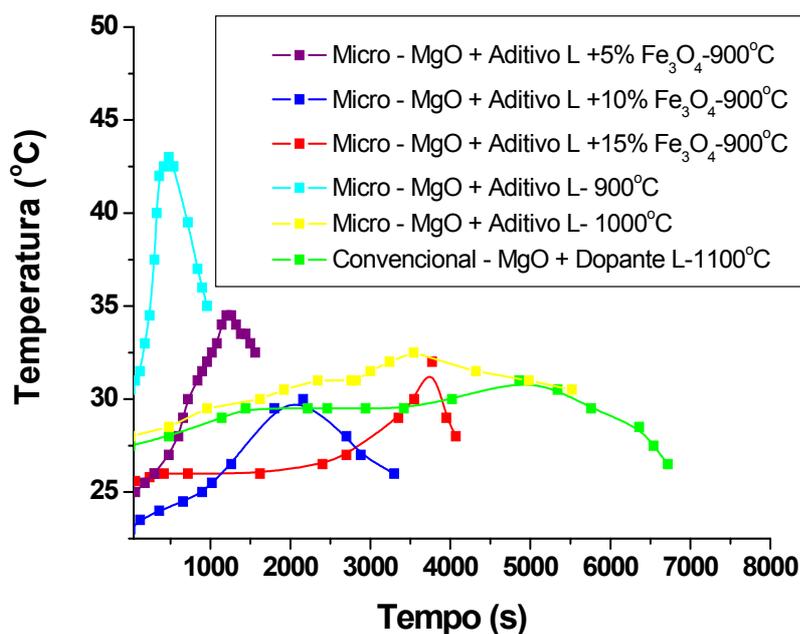


Figura 4.130 Curvas de tempo versus temperatura de reação para composições de cimento preparadas a partir da incorporação de 5 a 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aos pós de MgO com 0,5% em mol de aditivo L, calcinados em microondas a  $900^\circ\text{C}$ . Tempo de patamar de 30 minutos com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  (ácido bórico/MgO = 15% com 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Tabela 4.23 Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinados em microondas a uma taxa de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  com 30 minutos de patamar.

MgO + Aditivo L	Método de Calcinação (Forno)	Área Superficial Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
+ 5% $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$	Microondas	2,72
+ 10% $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$	Microondas	1,77
+ 15% $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$	Microondas	1,40
$900^\circ\text{C}$	Microondas	6,04
$1000^\circ\text{C}$	Microondas	1,14
$1100^\circ\text{C}$	Convencional	1,38

O mesmo comportamento não ocorreu quando estes mesmos pós foram calcinados em forno convencional, como pode ser visto pela Figura 4.131 e na Tabela 4.24. A presença do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  praticamente não alterou os valores de área superficial específica dos pós de MgO aditivado e por conseguinte os de tempo de pega dos cimentos (estimados indiretamente por pirometria). Basta verificar que as curvas em questão estão bem próximas uma das outras. Ou seja, o aditivo deve ser selecionado em função do tipo de calcinação.

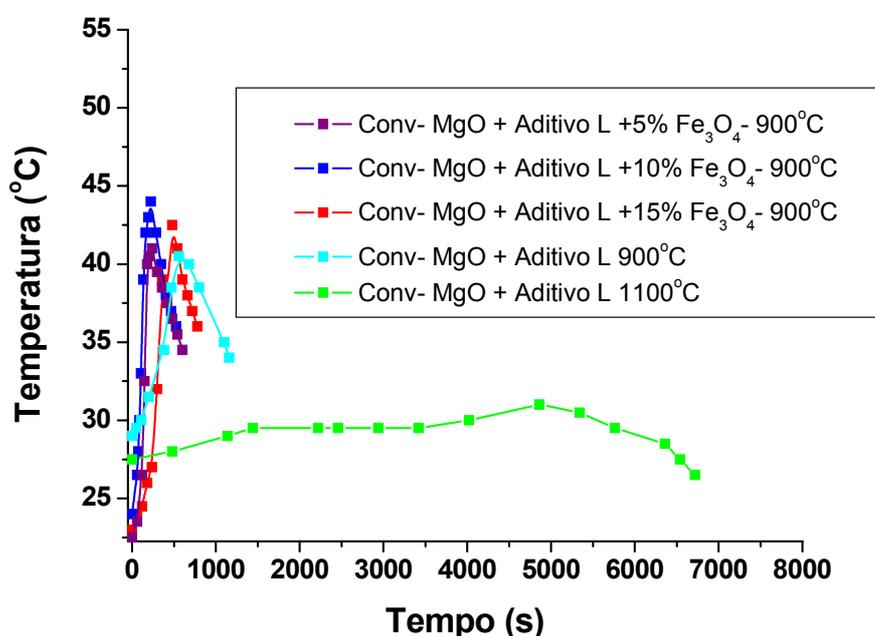


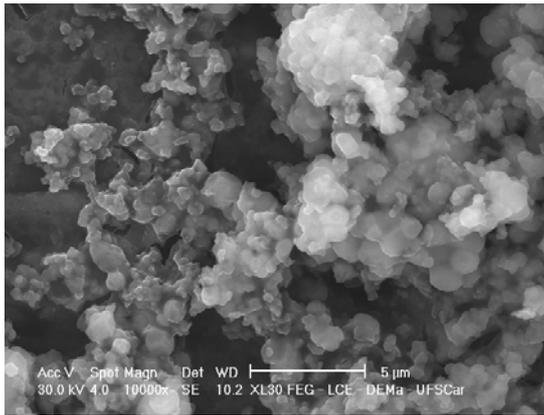
Figura 4.131 Curvas de tempo versus temperatura para composições de cimento preparadas a partir da incorporação de 5 a 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aos pós de MgO com 0,5% em mol de aditivo L, calcinados em forno convencional à 900 °C. Tempo de patamar de 2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min (relação ácido bórico/MgO = 15% com 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Tabela 4.24 Área superficial específica dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e calcinados em forno convencional.

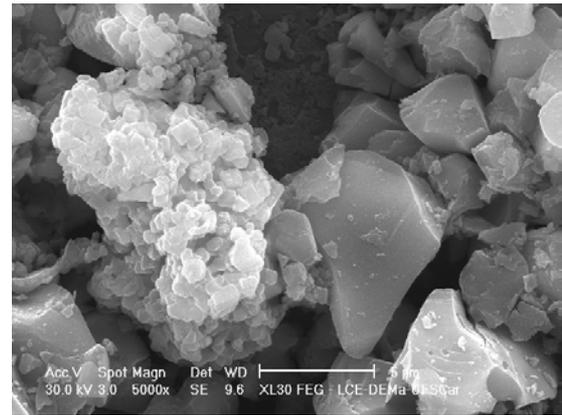
MgO + Aditivo L	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
+ 5% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 900 °C	14,02
+ 10% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 900 °C	14,86
+ 15% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 900 °C	15,06
900 °C	13,12
1100 °C	1,38

A Figura 4.132 mostra as micrografias dos pós da Tabela 4.23. Nota-se que a presença do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possibilitou o crescimento das partículas de MgO quando calcinadas em microondas. A Figura 4.132 – b mostra que este crescimento ocorreu, contudo de forma não homogênea. Uma das prováveis causas é o fato dos pós terem sido misturados a seco, sem que houvesse uma perfeita homogeneização antes de serem calcinados. Se não fosse a presença de partículas de pequenas dimensões nos pós da Figura 4.132 – b, o mesmo apresentaria área superficial específica ainda menor, o que aumentaria mais o tempo de pega destes cimentos. A mistura a úmido dos pós pode oferecer então uma perspectiva de melhora nestas propriedades, apesar de elevar os custos de processamento do MgO.

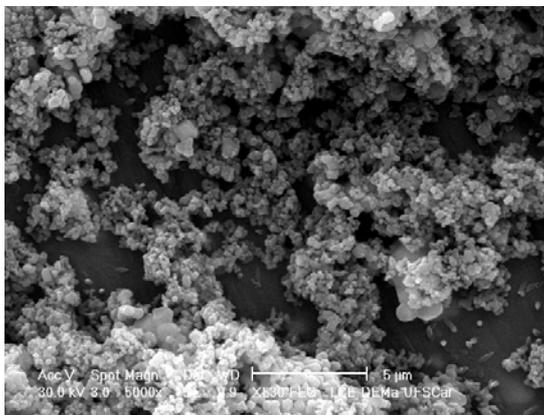
Vale lembrar que a calcinação em microondas tornou mais larga a distribuição de tamanhos das partículas de MgO. Comparando-se as Figuras 4.132-b e 4.132-d, nota-se que a presença do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tornou ainda mais larga esta distribuição, como também pode ser constatado pela Figura 4.133 que mostra as curvas de distribuição de tamanho das partículas de MgO.



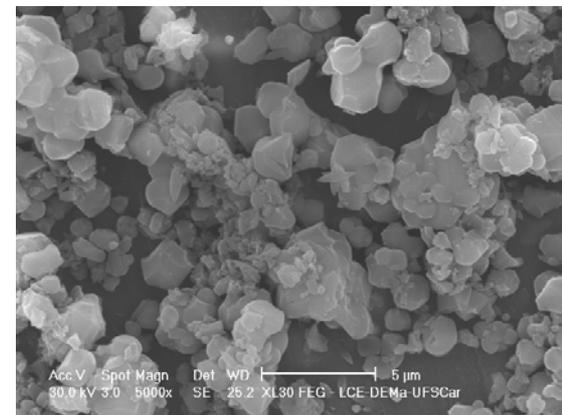
a)



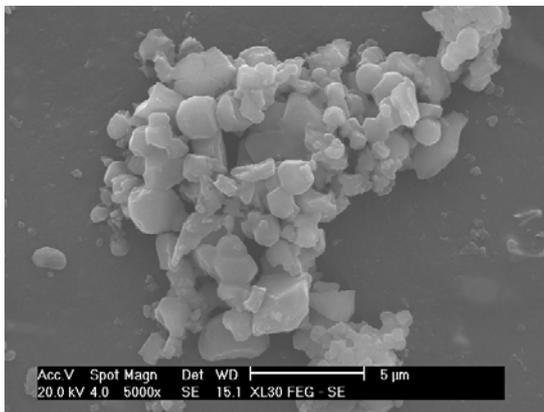
b)



c)



d)



e)

Figura 4.132 Microscopia eletrônica de varredura dos pós da Tabela 4.22 calcinados em microondas: a) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - 900°C; b) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C; c) MgO + Aditivo L - 900°C; d) MgO + Aditivo L - 1000°C; f) MgO + Aditivo L - 1100°C/2h (calcinação em forno convencional).

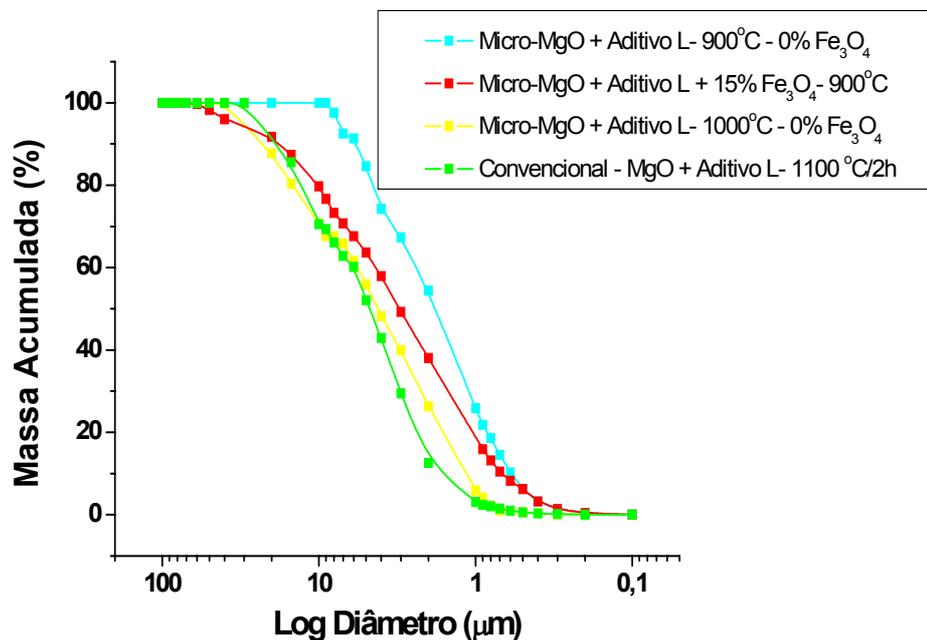


Figura 4.133 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO aditivados e na presença de diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A Figura 4.134 mostra os difratogramas de raios X dos pós de MgO com aditivado L e com 15% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, homogêneos e calcinados em forno convencional e em microondas à 900 °C. Observa-se que a presença da magnetita como susceptora de microondas levou a uma maior cristalinidade do óxido de magnésio. Na queima em forno convencional, a magnetita não desempenhou mais esta função, de geração de calor, motivo pelo qual os pós apresentaram menor cristalinidade. Vale mais uma vez destacar que o aquecimento produzido por microondas é diferente do gerado no processo convencional, pois no primeiro caso, a energia térmica é propagada de dentro para fora do material.

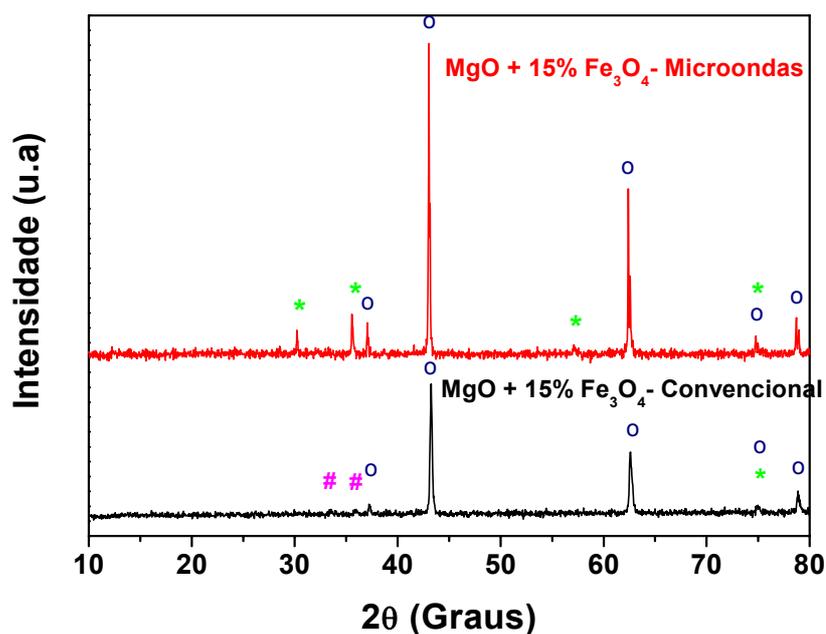


Figura 4.134 Difratomogramas de raios X dos pós de MgO + Aditivo L com 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  em forno convencional e em microondas. Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - magnetita; # - hematita.

A Figura 4.135 mostra que o cimento preparado com pós de MgO com 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  calcinados à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  em microondas apresentou distribuição de porosidades semelhante a do cimento obtido a partir de pós sem magnetita calcinados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  em microondas. Ou seja, a presença do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não comprometeu o empacotamento deste cimento. Pelo contrário, diminuiu ainda mais o volume de poros presentes na amostra sem sequer aumentar o volume de poros de grandes tamanhos. Se comparado ao cimento com MgO + Aditivo L calcinados em forno convencional a  $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ , o cimento com maior concentração de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentou também maior densificação.

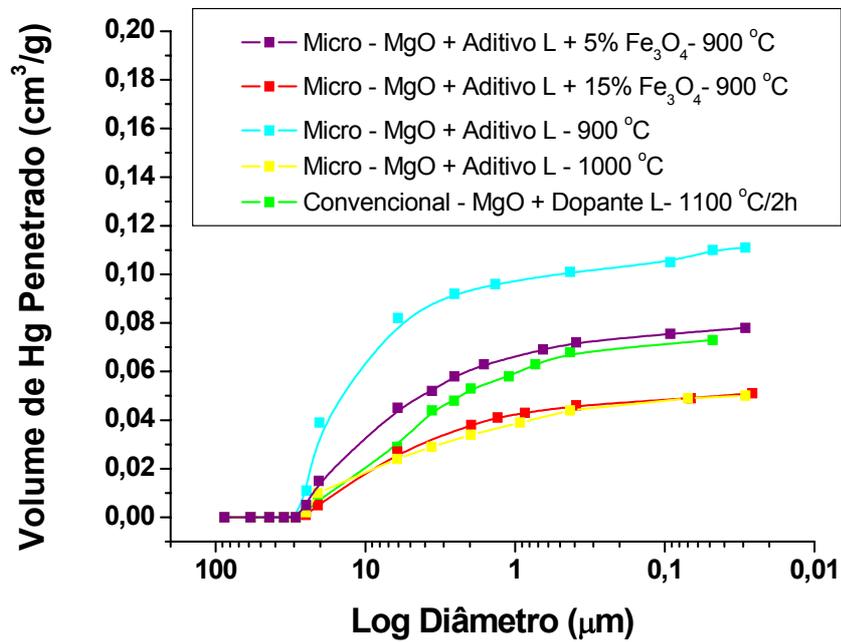
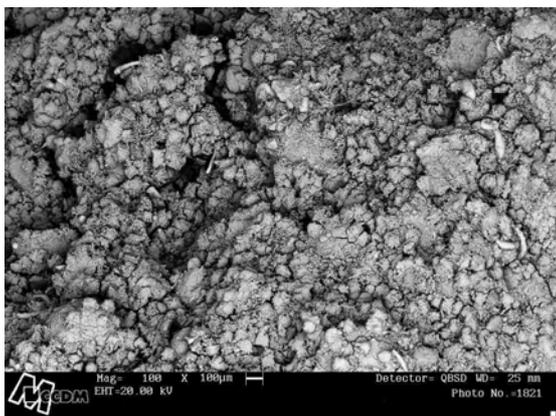
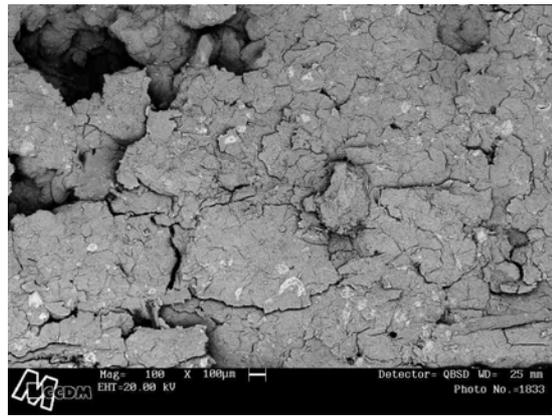


Figura 4.135 Distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO aditivados e na presença de diferentes concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

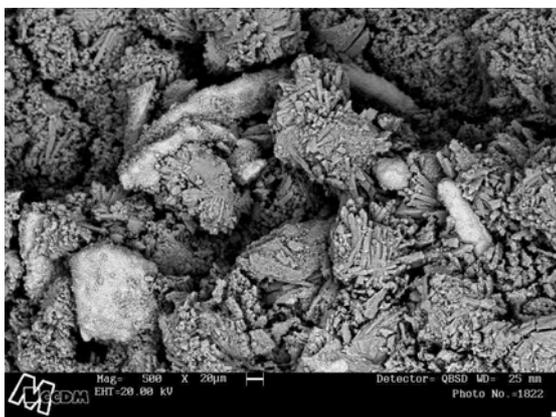
A Figura 4.136 mostra as micrografias dos cimentos preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L, na presença ou não de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



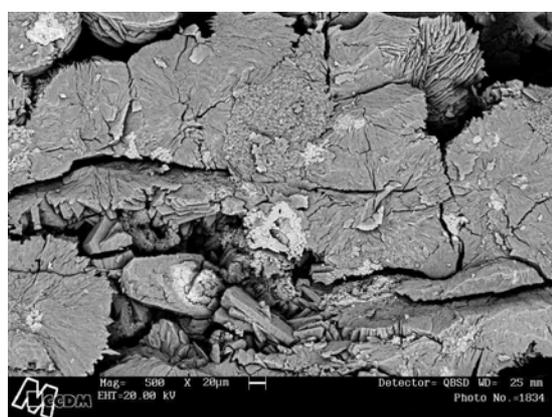
a)



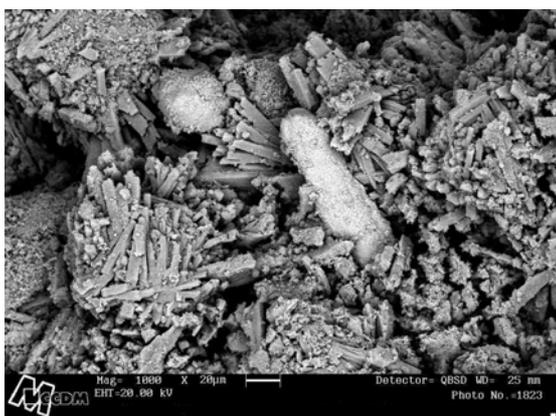
b)



c)



d)



e)



f)

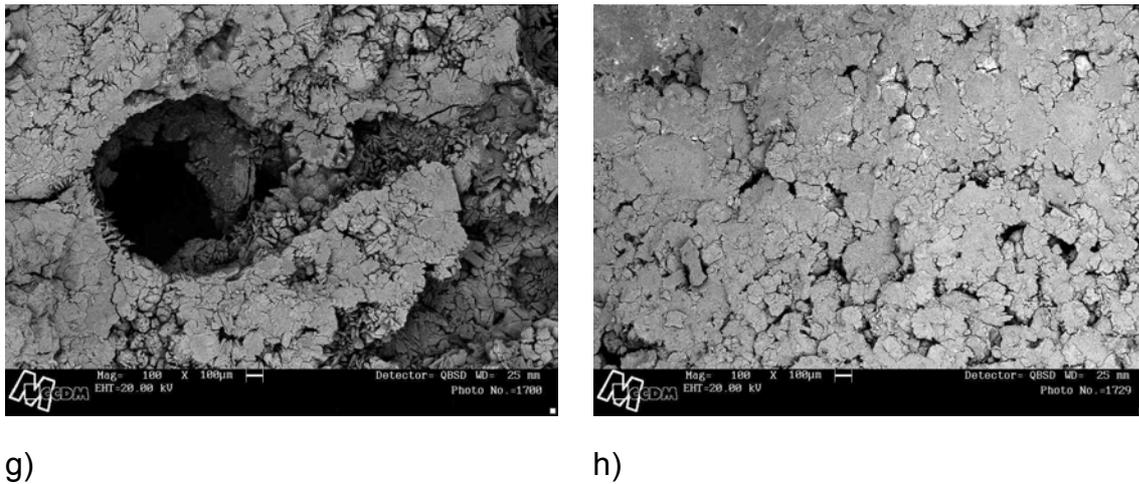


Figura 4.136 Microscopia eletrônica de varredura dos cimentos preparados a partir de pós de MgO aditivados e calcinados em microondas: a) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (100x); b) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (100x); c) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (500x); d) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (500x); e) MgO + Aditivo L + 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (1000x); f) MgO + Aditivo L + 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- 900°C (1000x); g) MgO + Aditivo L - 900°C (100x); h) MgO + Aditivo L - 1000°C (100x).

Na Figura 4.136, as regiões mais claras referem-se às partículas de magnetita. Comparando-se as Figuras 4.136 –a e 4.136-b, nota-se que o cimento com 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é mais denso que o com 5% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Isso já havia sido constatado pelos resultados de porosimetria de Hg da Figura 4.135. Na Figura 4.136-d observa-se ainda que a microestrutura do cimento com 15% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é formada predominantemente pelo empacotamento de cristais de struvita formando verdadeiros aglomerados. Por outro lado, a microestrutura do cimento com 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é muito mais aberta estando estes cristais mais individualizados e com tamanhos mais homogêneos (Figura 4.136-c). Pela Figura 4.136-g, nota-se que a adição de 5% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modificou intensamente a microestrutura do cimento preparado a partir de pós de MgO + Aditivo L

calcinados à 900 °C sem a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , este último cimento apresentando poros de grandes dimensões. Por fim, a microestrutura do cimento preparado a partir de pós de MgO com 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  assemelha-se bastante a do cimento com MgO + Aditivo L calcinado a 1000 °C sem a presença de magnetita.

A Figura 4.137 mostra os resultados de difração de raios X dos cimentos preparados a partir de pós de MgO + Aditivo L na presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinados em microondas a 950 °C.

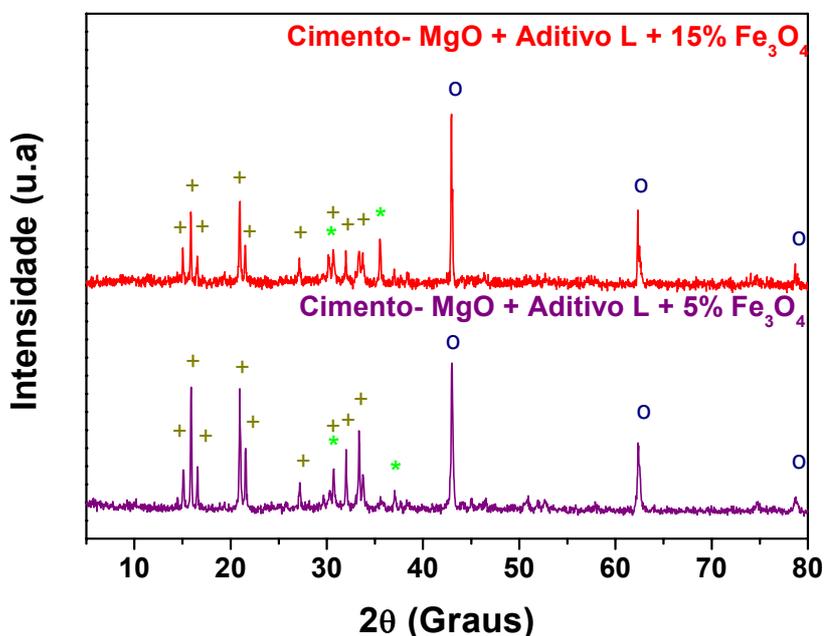


Figura 4.137 Difratomogramas de raios-X dos cimentos dos pós de MgO + Aditivo L com diferentes concentrações de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinados a 900 °C em forno de microondas. (Taxa de aquecimento de 50°C/min com 30 minutos de patamar). Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - magnetita.

Nota-se que a intensidade dos picos de difração associados a struvita foi menor para o cimento com 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ou seja, a presença da magnetita estaria levando a cimentos com menor quantidade de fases hidratadas ou estas fases hidratadas possuíam menor cristalinidade se comparadas às fases

do cimento com 5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O último comportamento parece improvável, dado o maior tempo para o desenvolvimento microestrutural dos cimentos com 15%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (maior tempo de pega). Acredita-se então que a adição de quantidades crescentes de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  diminui a concentração de fases hidratadas nestes cimentos. Tal fato poderia estar associado à menor solubilidade dos pós de  $\text{MgO}$  com 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de menor área superficial.

As diferenças de solubilidade explicam também o porquê dos cimentos com  $\text{MgO}$  calcinado em forno convencional (maior solubilidade) apresentarem maior intensidade de fases hidratadas que os cimentos com  $\text{MgO}$  calcinado em microondas (menor solubilidade), como pode ser visto na Figura 4.138. Comportamento semelhante foi observado para os cimentos da Figura 4.85, ao serem preparados a partir de pós de  $\text{MgO}$  com 0,75% de aditivo L (menor solubilidade) e com 0,25% de aditivo L (maior solubilidade).

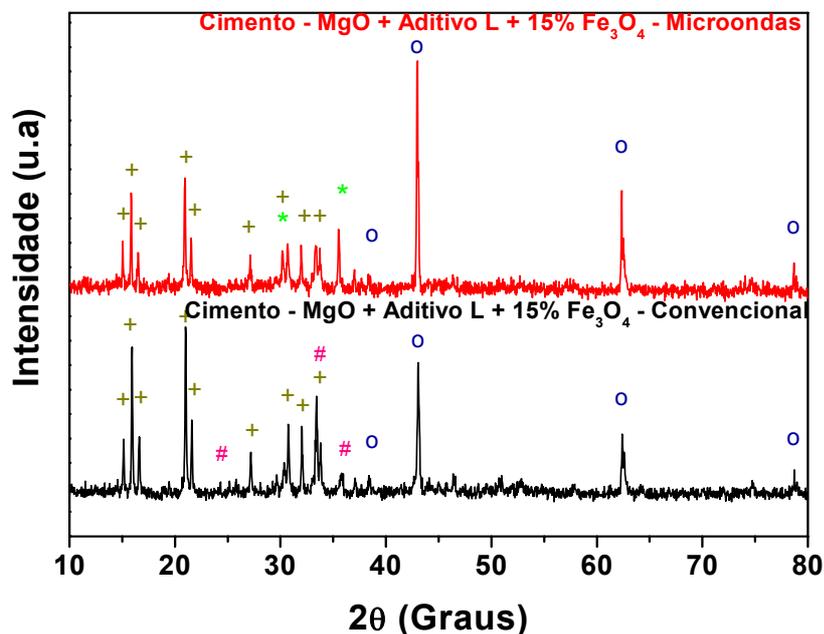


Figura 4.138 Difratogramas de raios-X dos cimentos com pós de  $\text{MgO}$  + Aditivo L + 15% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , calcinados à 900 °C em forno de microondas e em forno convencional. (Taxa de aquecimento de 50°C/min com 30 minutos de patamar). Fases: + - struvita; o – óxido de magnésio; \* - magnetita; # - hematita. .

A resistência mecânica dos cimentos com pós de MgO + Aditivo L + 15% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcinados em microondas à 900°C por 30 minutos foi de 41,84 ± 2,35 MPa, valor superior ao do cimento com MgO + Aditivo L calcinado em forno convencional à 1100 °C/2h (34,91 ± 2,35 MPa). A menor porosidade aberta do cimento com magnetita (Figura 4.135) parece ter contribuído decisivamente para a sua maior resistência mecânica. Vale destacar que a magnetita, ao contrário do MgO, forma ligações fosfóricas de natureza amorfa na forma de um gel que liga os constituintes do cimento [23]. Esse foi o motivo principal do uso desta matéria prima no presente trabalho. Não se sabe, contudo até que ponto estas ligações de difícil identificação contribuíram para o aumento da resistência mecânica desses cimentos.

Desta forma, pode-se constatar que através de uma correta seleção de susceptores (ex: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), o tempo de pega e a resistência mecânica dos cimentos podem ser aumentados. A temperatura de calcinação pode ser também diminuída, com impactos no custo final de calcinação do MgO. Neste trabalho, por exemplo, alcançou-se valores de área superficial próximos a 1 m<sup>2</sup>/g, a uma temperatura de 400 °C menor que a empregada por Singh et al [16] na calcinação de pós de MgO. Em outras palavras, cimentos com alta resistência mecânica e tempos de pega puderam ser produzidos com MgO calcinado a 900 °C.

Uma mistura mais homogênea entre os pós de MgO e os de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, além do emprego da magnetita com maior área superficial poderiam melhorar ainda mais as características dos pós calcinados e por conseguinte as propriedades destes cimentos, com a possibilidade de se diminuir um pouco mais a temperatura de calcinação.

Outros agentes susceptores, entre eles o negro de fumo, poderiam ser também empregados em substituição à magnetita. Outra matéria prima de menor custo, a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), poderia ser utilizada, se reduzida parcialmente à magnetita, de maior capacidade de absorção de microondas. A literatura [25] reporta que adições de aproximadamente 1% em peso de agentes redutores, entre eles o K<sub>2</sub>S e o ferro metálico (Fe), são efetivas na redução parcial da hematita.

Desta forma, muitos são os benefícios do emprego da microondas na calcinação dos pós de MgO para cimentos de fosfato de magnésio. Por ser um método de calcinação até então não empregado para esta finalidade, muito deve ser explorado.

O importante é que se tenha sempre em mente a necessidade da diminuição dos custos deste cimento, sem é claro comprometer as suas propriedades. Poucos são os trabalhos na literatura com tal finalidade como os de Wagh et al [23] que demonstraram que a substituição do MgO por agentes pozolânicos melhorou as propriedades mecânicas com forte impacto no custo final dos cimentos de fosfato de magnésio.

O presente trabalho teve a mesma finalidade, de tornar o custo destes cimentos mais atrativo, porém com um enfoque diferente: a preocupação central foi a diminuição da temperatura de calcinação do MgO e o aumento do tempo de pega do cimento, empecilhos para viabilidade econômica e a aplicação dos cimentos de fosfato de magnésio. Procurou-se abordar de forma inédita o uso da aditivção e a da calcinação em microondas como formas de se diminuir esta temperatura. A queima em microondas teve o benefício adicional de poder ocorrer a uma taxa mais rápida, com menor tempo de patamar.

Neste trabalho foi possível diminuir a temperatura de calcinação, aumentar o tempo de pega e a resistência mecânica dos cimentos de fosfato de magnésio. Vale destacar que as demais variáveis também abordadas no presente trabalho (etapas 01 a 04) contribuíram para o maior entendimento a respeito do comportamento desta família de cimentos, com forte potencial de emprego nas áreas de tratamento de resíduos, construção civil (compósitos de cimento-fibras vegetais), entre outros.

## 5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste estudo, foi possível tirar algumas conclusões:

As propriedades finais dos cimentos de fosfato de magnésio dependem diretamente das características dos pós de MgO empregados: estado de aglomeração, tamanho médio das partículas, área superficial dos pós, entre outras. É com base nestas características que serão criadas condições para a formação das fases hidratadas e desenvolvimento microestrutural destes cimentos.

Com o intuito de se maximizar o tempo de pega dos cimentos de fosfato de magnésio, bastante baixo para esta classe de materiais, calcina-se os pós de MgO a elevadas temperaturas, afim de diminuir a sua solubilidade. Contudo tal etapa é uma das que mais agrega custos ao seu processamento, o que vem tornando estes cimentos tecnologicamente pouco competitivos. A diminuição então da quantidade de MgO na formulação dos cimentos passa a ser desejável. Os resultados mostraram que a composição com menor relação entre MgO/NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (C\_04) apresentou melhores propriedades mecânicas quando comparadas às demais contudo, embora apresentasse curto tempo de pega.

O aumento da quantidade de água mostrou-se benéfico para as propriedades de pega destes cimentos, contudo aumentou em demasia o volume e o tamanho de poros neste material, comprometendo drasticamente a sua resistência mecânica. A adição de maiores concentrações de retardantes teve um efeito positivo sobre o tempo de pega e a porosidade aberta destes cimentos, mas não a ponto de justificar o impacto negativo da maior adição desta matéria prima de elevado custo. Assim, pôde-se concluir que independentemente da composição, havia a necessidade de se diminuir a temperatura de calcinação do MgO, aumentar o tempo de pega e melhorar as propriedades mecânicas dos cimentos de fosfato de magnésio, afim de se obter um cimento com características adequadas para diferentes aplicações, e com custo mais competitivo.

A adição de aditivos formadores de fase líquida durante a calcinação do MgO se mostrou eficiente para a diminuição drástica da área superficial específica deste óxido e conseqüentemente aumento do tempo de pega do cimento. Este aumento propiciou um maior controle das reações durante a formação das fases hidratadas, levando a corpos com baixa porosidade aberta e alta resistência mecânica. Vale destacar que ao modificar as características das partículas de MgO, a aditivação levou a uma maior tendência a exudação de água e de fosfatos nesses cimentos. Isso foi corrigido a partir da diminuição da concentração de água e da adição de aditivos plastificantes e dispersantes, que trouxeram inúmeros benefícios às propriedades do cimento.

A diminuição da temperatura de calcinação também foi possível mediante a queima do MgO em forno de microondas, na presença de magnetita. Tal decréscimo na temperatura não comprometeu as boas propriedades já alcançadas pelo cimento com pós de MgO + Aditivo L, calcinados em forno convencional a 1100 °C/2h. Vale destacar que o uso do microondas levou a pós com maior distribuição no tamanho das partículas, o que melhorou ainda mais o empacotamento dos cimentos, e por conseguinte a sua resistência mecânica. Outro benefício da calcinação por microondas foi que ocorreu a uma taxa de aquecimento cinco vezes maior e com um tempo de patamar quatro vezes menor que a calcinação em forno convencional.

É importante ressaltar que o tipo de aditivo deve ser criteriosamente escolhido, dependendo do tipo de calcinação, em forno convencional ou em microondas. Na calcinação tradicional deve-se optar por aditivos que formem líquidos a baixas temperaturas, mas que apresentem ainda ótima molhabilidade sobre as partículas de MgO. Já na calcinação por microondas, o uso de matérias primas que absorvam esta radiação passa ser mais importante, pois o MgO é um material de baixa perda dielétrica e portanto transparente ao microondas.

Assim, neste trabalho foi possível obter cimentos com boa resistência mecânica a compressão ( $41,84 \pm 2,35$  MPa) e tempos de pega suficientes para diferentes aplicações (aproximadamente 50 minutos estimado indiretamente por ensaios de pirometria) empregando-se pós de MgO calcinados em

microondas à temperaturas de 900 °C. Na presença de 15% de magnetita obteve-se pós de MgO com área superficial próximo a 1 m<sup>2</sup>/g, valor tido na literatura [16] como referência para emprego em cimentos de fosfato de magnésio. É importante, contudo ressaltar em muitos trabalhos o MgO chegou a ser calcinado à temperaturas superiores a 1300 °C.

Vale destacar que a diminuição dos custos de processamento e melhora nas propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio é possível, através das diferentes formas de compor as variáveis estudadas (relação entre MgO/ NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, concentração de água e retardantes, presença de aditivos orgânicos, tipo e concentração de aditivos e forma de calcinação do MgO).



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Calcinação dos pós de MgO na presença de outros absorvedores de radiação de microondas, como o negro de fumo, hematita previamente reduzida, entre outros.
- Uso de resíduos ricos em íons  $Mg^{+2}$  ou em fosfatos solúveis como substitutos das matérias primas base para a fabricação de cimentos de fosfato de magnésio.
- Estudo da adição de diferentes pozolanas nas propriedades de cimentos de fosfato de magnésio.
- Fabricação de compósitos de cimentos de fosfato de magnésio com fibras vegetais, com alta durabilidade química.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ARGONE NATIONAL LABORATORY, **Chemically bonded phosphate ceramics – cementing the gap between ceramics and cements**. Disponível em: <http://www.techtransfer.anl.gov/techtour/ceramicrete-pubs.html>. Acessado em 09 Nov. 2003.
- 2 - KINGERY, W. Fundamental Studies of Phosphate Bonding in Refractories, II. Cold Setting Properties, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 33, p.242-247, 1951.
- 3 - SARKAR, A. K. Phosphate cement-based fast-setting binders. **Ceramic Bulletin**, v. 69, n. 2, p. 234-237, 1990.
- 4 - SUGAMA, T.; KUCACKA, L. E. Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 407-416, 1983.
- 5 - SUGAMA, T. Strength development in phosphate bonded calcium aluminate cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1023-1030, 1991. .
- 6 - WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically bonded phosphate ceramic: I – A dissolution model of formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1838-1844, 2003.
- 7 - SUGAMA, T.; KUCACKA, L. E. Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 499-506, 1983.
- 8 - WAGH, A.; STRAIN, R.; JEONG, S.; REED, D.; KROUSE, T.; SINGH, D. Stabilization of Rocky Flats Pu-Contaminated Ash Within Chemically Bonded Phosphate Ceramics, **J. Nuclear Materials**, 265, 1999, 295-307.
- 9 - HALL, D. A.; STEVENS, R. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia – phosphate cement mortar. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1550-1556, 1998.

- 10 - SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia – phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 315-321, 2000.
- 11 - POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, New York, 1974.
- 12 - ABDELRAZIG, B. E. I.; EL-JAZAIRI, B. The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia – phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 247-258, 1989..
- 13 - SARKAR, A. K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining of magnesium ammonium phosphate cement systems. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2514-2518, 1991..
- 14 - PÉRA, J.; SONDÉE, E. Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 153-157, 2002.
- 15 - COSTA, B. J. Processamento de Materiais Cerâmicos. In: **Boletim Técnico – Tecpar**. Instituto de Tecnologia do Paraná, v. 54, p. 1-17, 2000.
- 16 - SINGH, V. D et al. **Pumpable/Injectable phosphate-bonded ceramics**. UNITED STATES PATENT - US 6.204.214 B1, 20 march, 2001.
- 17 - LANGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 1,p. 3-15, 1989.
- 18 - HALL, D. A.; STEVENS, R.; EL-JAZAIRI, B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia – phosphate cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 455-465, 2001.
- 19 - SANT'ANNA, J. A. P.; MORELLI, M. R. Chemically bonded MgO mouldable ceramics. 7.ed. **Acta Microscopia**, v. 7. sup. A, p. 41-44, 1998.
- 20 - ABDELRAZIG, B. E. I; EL-JAZAIRI, B. The chemical composition of mortars made from magnesia – phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 415-425, 1988.

- 21 - YANG, Q.; WU, X. Factors influencing properties of phosphate cement – based binder for rapid repair of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 389-396, 1999.
- 22 - PÉRA, J.; AMBROISE, J. Fiber-reinforced magnesia – phosphate cement composites for rapid repair. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 31-39, 1998.
- 23 - WAGH, A.; JEONG, S.; SINGH, D. High strength phosphate cement using industrial by product ashes. **Proc. First Intl. Conf. on High Strength Concrete**, p. 542-553.
- 24 – KMITA, A. A new generation of concrete in civil engineering. **Journal of Materials Processing**, v. 106, p. 80-86, 2000.
- 25 - UNIVERSITY OF CHICAGO. D. Singh; A .S. Wagh. Phosphate bonded structural products from high volume wastes. Int.C. C04B 35/00, 18 Mar. 1996, 8 Dec. 1998. *U.S Patent Documents*, n. 5846894.
- 26 - ALVARADO, E.; TORRES-MARTINEZ, L. M; FUENTES, A. F.; QUINTANA, P. Preparation and characterizantion of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite. **Polyhedron**, v. 19, p. 2345-2351, 2000.
- 27 - ZAWRAH, M. F. M. Characterization and sinterability of chemically precipitated phosphate-berings magnesia grains. **Ceramics International**, v. 27, p. 523-529, 2001.
- 28 - COBLE, R. I. Diffusion sintering in solid state. In: KINGERY, W.D. (Ed.). **Kinetics of high temperature process**, New York: John Wiley & Sons, 1959. p. 12..
- 29 - KINGERY, W. D.; FRANCOIS, B. Sintering of crystalline oxides, I: interection between grain boundaries and pores. In: KUCZYNSKI, G.C. (Ed.) **Sintering and Related Phenomena**, New York: Gordon and Breach, 1967. p. 8.
- 30 - LANGE, F. F & KELLET, B. J. Thermodynamics of densification: I, Sintering of simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 5, p. 725-734, 1989.

- 31 - ITATANI, K.; SATO, S.; HOWELL, A.; KISHIOKA, M.; KINOSHITA, M. Sinterability of magnesium oxide with phosphate addition prepared by coprecipitation technique. Part III – physical and mechanical properties of sintered compacts. **Journal of Jap. Ceramic Society**, p. 583-585, 1989.
- 32 - SUTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 376-386, 1989.
- 33 - THOSTENSON, E. T; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v. 30, p. 1055-1071, 1999.
- 34 - HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronic ceramics**. New York: John Wiley and Sons, 1990.
- 35 - HILL, N. E. et al. **Dielectric properties and molecular behaviour**. New York: Van Norstrand Reinhold, 1986.
- 36 - MIJOVIC, J.; WIJAYA, J. Review of cure of polymers and composites by microwave energy. **Polymer Composites**, v. 11, n. 3, p. 184-190, 1990.
- 37 - METAXAS, A. C; BINNER, J. G. P. Microwave processing of ceramics, In: BINNER, J.G.P (Ed.). **Advanced Ceramic Processing and Technology**, Noyes Publications, 1990. p. 81.
- 38 - CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy, **Materials Science Engineering. A**, 287, p.153-158, 2000.
- 39 - LEVIN, E. M; RESER, M. K. **Phase diagrams for ceramists**. The American Ceramic Society, Columbus, 1975.
- 40 - KLUG, H; ALEXANDRE, L. In: **X – Ray Diffraction Procedures**, John Wiley & Sons, p. 141, 1962.
- 41 - BEDOYA, R. N. **Contribuição ao estudo do processo de esmaltação a seco da massa grês submetida à sinterização convencional e via microondas**. 2002. 167 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.