

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM

RAFAEL ALVES ANDRÉ

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE CERÂMICAS
FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE (CBPCS)
PRODUZIDAS COM METACAILIM E DIFERENTES
FOSFATOS ÁCIDOS

CRICIÚMA

2022

RAFAEL ALVES ANDRÉ

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE CERÂMICAS
FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE (CBPCS)
PRODUZIDAS COM METACAILIM E DIFERENTES
FOSFATOS ÁCIDOS**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais para
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael
Peterson

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre
Gonçalves Dal-Bó

CRICIÚMA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A555a André, Rafael Alves.

Análise das propriedades de cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPCS) produzidas com metacaulim e diferentes fosfatos ácidos / Rafael Alves André. - 2022.

122 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Cerâmica quimicamente ligada. 2. Sistema ligante (Cerâmica). 3. Geopolímeros. 4. Metacaulim. 5. Aluminossilicatos. 6. Microestrutura. I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

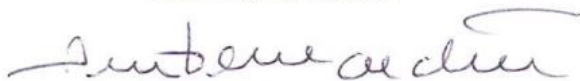
Rafael Alves André

Análise de cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente, produzidas com metacaulim e ligantes fosfáticos monossubstituídos.

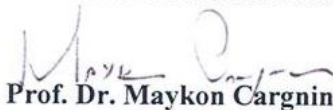
Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 29 de junho de 2022.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin



Prof. Dr. Maykon Cargnin



Dr. Rodrigo Cercená

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos.

À Barbara da Costa Pereira por ser uma namorada maravilhosa que me apoia e me incentiva a atingir a minha melhor versão.

À minha família, em especial aos meus pais Jaqueline Pereira Alves e Jairo André, e a minha vó Maria Terezinha Pereira Alves por acreditarem em mim e por terem dado todo suporte, que se não fosse por eles, o caminho seria muito mais tortuoso.

Aos meus avós Eloi Silva da Costa e Odilon Antônio da Costa pelo apoio e tranquilidade para concluir meus atuais objetivos de vida.

Ao meu irmão Gabriel Alves André e ao meu primo-irmão João Vitor Alves Rocha por todo apoio e parceria.

Aos meus orientadores, professor Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó e professor Dr. Michael Peterson pelo apoio e conhecimento passados durante estes anos.

À minha amiga Camila Machado de Oliveira, por toda ajuda ao longo do meu mestrado.

À Mariani Nazário, analista de laboratório de Materiais da UNESC, pelas análises de DRX e por sanar minhas dúvidas.

Ao MSc. Fabio Elyseu do Laboratório de Valoração de Resíduos - LabValora/ UNESC pelas análises de DTA, ATR e FTIR.

Ao professor MSc. Ramom Angelo Mezari do SENAI pelas análises de MEV realizadas e pela disposição em sanar as minhas dúvidas.

Aos meus amigos de pós-graduação, David Batista Gesuino e Jorel Ghizoni Antunes pela amizade que perdura desde a graduação.

À UNESC e aos professores e colaboradores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro.

Aos membros da Banca avaliadora.

Muito obrigado!

RESUMO

Geopolímeros são materiais que podem apresentar propriedades semelhantes às cerâmicas sinterizadas, apesar de serem produzidos em baixas temperaturas. Dentre os métodos de se obter geopolímeros existem os de ativação alcalina e os de ativação ácida. Cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPCs) são consideradas geopolímeros de ativação ácida. Neste trabalho realizou-se a síntese de CBPCs a partir da reação entre metacaulim e soluções ácidas de ácido fosfórico (AF), dihidrogenofosfato de potássio (KDP), dihidrogenofosfato de cálcio (CDP) e dihidrogenofosfato de alumínio (MAF). As CBPCs foram produzidas utilizando-se uma razão fixa de 0,8 para líquido/sólido, variando-se a temperatura de cura e as concentrações dos ácidos. As CBPCs obtidas foram caracterizadas por análise térmica (DTA-TG), densidade real, porosidade, absorção de água, difração de raios X (DRX), resistência à compressão, dilatométrica e microestrutura (MEV). As análises mostraram que o tipo de fosfato ácido utilizado tem forte influência sobre as propriedades das CBPCs obtidas. Os melhores resultados de resistência à compressão foram apresentados pelas CBPCs obtidas com o MAF, com valor médio de 34,50 MPa e porosidade média de 23,21%. Para as CBPCs obtidas a partir dos ácidos AF, CDP e KDP os valores médios de resistência à compressão ficaram 14,18, 8,17 e 2,84 Mpa, com porosidade média de 18,79, 36,23 e 37,90% respectivamente. Este trabalho mostrou que CBPCs produzidas com metacaulim podem ser curadas à temperatura ambiente e que CBPCs obtidas com o ácido MAF apresentam valores de resistência à compressão superiores aos outros ácidos avaliados.

Palavras-chave: Geopolímeros. CBPC. Ligantes fosfáticos ácidos. Metacaulim.

ABSTRACT

Geopolymers are materials that can have similar properties to sintered ceramics, despite being produced at low temperatures. Among the methods of obtaining geopolymers there are alkaline activation and acid activation. Chemically Bonded Phosphate Ceramics (CBPCs) are considered acid-activated geopolymers. In this work, the synthesis of CBPCs was carried out from the reaction between metakaolin and acidic solutions of phosphoric acid (PA), potassium dihydrogen phosphate (KDP), calcium dihydrogen phosphate (CDP) and aluminum dihydrogen phosphate (MAF). CBPCs were produced using a fixed ratio of 0.8 for liquid/solid, varying curing temperature and application concentrations. The CBPCs were identified by thermal analysis (DTA-TG), true density, porosity, water absorption, X-ray diffraction (XRD), resistance to variations, swelling and microstructure (SEM). The acid used has a strong influence on the properties of pending CBPCs. The best resistance to resistance results were presented by the external CBPCs with the MAF, with an average value of 34.50 MPa and an average porosity of 23.21%. For the CBPCs, from the AF, CDP and KDP cuts, the average values of resistance to bearing remained 14.18, 8.17 and 2.84 MPa, with an average porosity of 18.79, 36.23 and 37.90% respectively. This work showed that CBPCs produced with metakaolin can be cured at room temperature and that CBPCs approved with MAF acid have higher ingestion resistance values than other fed ones.

Keywords: Geopolymer. Chemically bonded phosphate ceramics. Acidic binders. Statistical analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação dos materiais intermediários à cerâmica e argamassa de cimento por suas ligações químicas dominantes e temperatura de formação.....	27
Figura 2 – Representação esquemática da formação de CBPCs.....	38
Figura 3 – Principais óxidos candidatos a formação de.....	45
Figura 4 – Potenciais aplicações para CBPCs.....	47
Figura 5 – Modelo gerado por computador da célula unitária de caulinita.	49
Figura 6 – Fluxograma das principais etapas do trabalho.....	51
Figura 7 – Sistema para a produção do ligante fosfático MAF.....	54
Figura 8 – Conformação dos corpos de prova	59
Figura 9 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para os ligantes H_3PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	66
Figura 10 – Análise termogravimétrica (TG) das CBPCs.....	68
Figura 11 – Análise térmica diferencial (DTA) das CBPCs.	68
Figura 12 – Densidade real em função da temperatura de cura.	70
Figura 13 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante AF).....	75
Figura 14 – Superfície de resposta da porosidade (ligante AF).	76
Figura 15 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante CDP).....	78
Figura 16 – Superfície de resposta da porosidade (ligante CDP).....	79
Figura 17 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante KDP).....	81
Figura 18 – Superfície de resposta da porosidade (ligante KDP).	82
Figura 19 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante MAF).	85
Figura 20 – Gráfico das médias para a porosidade em função da concentração do ligante MAF e da temperatura de cura.....	86

Figura 21 – Difractogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante AF.	88
Figura 22 – Difractogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante MAF.	89
Figura 23 – Difractogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante KDP.	90
Figura 24 – Difractogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante MAF.	91
Figura 25 – Diagrama de Pareto da resistência a compressão (ligante AF).	94
Figura 26 – Gráfico das médias para a resistência à compressão em função da concentração (A) e temperatura de cura (B) (ligante AF).	95
Figura 27 – Diagrama de Pareto da resistência a compressão (ligante CDP).	98
Figura 28 – Gráfico das médias para a resistência à compressão em função da concentração (A) e temperatura de cura (B) (ligante CDP).	99
Figura 29 – Diagrama de Pareto da resistência a compressão (ligante KDP).	102
Figura 30 – Gráfico das médias para a resistência à compressão em função da concentração e temperatura de cura (ligante KDP).	103
Figura 31 – Corpos de prova MAF5, AF8, KDP4 e CDP3 após 28 dias.	107
Figura 32 – Imagens de MEV para as CBPCs AF8, CDP3, KDP4 e MAF5.	108
Figura 33 – Espectros de EDS obtidas a partir de imagens de MEV das CBPCs estudadas.	111
Figura 34 – Análise de dilatométrica das amostras de CBPCs AF8, CDP3, KDP4 e MAF5.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem mássica de P_2O_5 em fosfatos ácidos.	35
Tabela 2 – Análise química do metacaulim.	52
Tabela 3 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante AF.	56
Tabela 4 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante CDP.	56
Tabela 5 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante KDP.	57
Tabela 6 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante MAF.	57
Tabela 7 – Resultado de Al^{+3} solubilizado e fosfato (PO_4^{-3}) para o MAF	64
Tabela 8 – Densidade real, porosidade e absorção de água das CBPCs obtidas.....	71
Tabela 9 – Valores de porosidade das CBPCs obtidas.....	73
Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante AF).	74
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante CDP).	77
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante KDP).	80
Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante MAF).	83
Tabela 14 – Resistências à compressão medidas em 28 dias de cura. ..	92

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante AF).	93
Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante CDP).	97
Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante KDP).	101
Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante MAF).....	104
Tabela 19 – Coeficientes de dilatação linear α	113
Tabela 20 – Custos médios de matérias primas em junho de 2022.	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido fosfórico
BET	Brunauer-Emmett-Teller – descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida
CDP	<i>Calcium dihydrogenphosphate</i> (dihidrogenofosfato de cálcio)
CBCs	<i>Chemically Bonded Ceramics</i> (Cerâmicas Ligadas Quimicamente)
CBPCs	<i>Chemically Bonded Phosphate Ceramics</i> (Cerâmicas Fosfáticas Ligadas Quimicamente)
DRX	Difração de raios X
DTP	Distribuição de tamanhos de partículas
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)
FRX	Fluorescência de raios X
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> (Centro Internacional de Dados de Difração)
KDP	<i>Potassium dihydrogenphosphate</i> (dihidrogenofosfato de potássio)
MAF	Mono alumínio fosfato
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
T _a	Temperatura ambiente
TGA – DTA	<i>Thermogravimetric Analysis and Differential Thermal Analysis</i> (Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	CERÂMICAS E CIMENTOS.....	26
3.2	CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE 28	
3.3	CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE E SUA EVOLUÇÃO 30	
3.4	CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE	33
3.5	ÁCIDO FOSFÓRICO (ORTOFOSFÓRICO).....	41
3.6	CONSTANTE DE PRODUTO DE SOLUBILIDADE E SUA DEPENDÊNCIA DE pH42	
3.7	APLICAÇÕES DE CBPCs	46
3.8	CAULIM.....	48
3.9	METACAULINITA.....	49
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
4.1	MATERIAIS.....	52
4.2	MÉTODOS	53

4.2.1	<i>Produção das soluções de ligantes fosfáticos e solução de ácido fosfórico</i>	<i>53</i>
4.2.2	<i>Planejamento experimental.....</i>	<i>55</i>
4.2.3	<i>Produção dos corpos de prova.....</i>	<i>57</i>
4.2.4	<i>Caracterização das matérias-primas</i>	<i>60</i>
4.2.5	<i>Caracterização dos corpos de prova.....</i>	<i>60</i>
5	RESULTADOS	64
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	64
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CBPCs	67
5.2.1	<i>Análise termogravimétrica</i>	<i>67</i>
5.2.2	<i>Análise da densidade, porosidade e absorção de água</i>	<i>69</i>
5.2.3	<i>Análise estatística da porosidade</i>	<i>73</i>
5.2.4	<i>Análise da estrutura cristalina</i>	<i>87</i>
5.2.5	<i>Resistência à compressão</i>	<i>92</i>
5.2.6	<i>Análise estatística da resistência a compressão</i>	<i>93</i>
5.2.7	<i>Análise da microestrutura</i>	<i>106</i>
5.2.8	<i>Dilatometria.....</i>	<i>111</i>
5.2.9	<i>Análise de custos</i>	<i>113</i>
6	CONCLUSÃO	115
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
8	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica sinterizada em altas temperaturas está presente na história desde os tempos mais remotos. Por meio de estudos arqueológicos, sabe-se que há milhares de anos o homem já queimava a argila para obtenção de ferramentas de caça e autodefesa, casas de barro e vasilhas simples. Esses estudos serviram para esclarecer a cultura naqueles tempos. Entretanto, as cerâmicas também são consideradas tecnologias modernas, principalmente em aplicações de alta temperatura, e constituem um intenso campo de pesquisa (JEONG; WAGH, 2003).

Há apenas algumas centenas de anos, conseguiu-se descrever os mecanismos de ligações atrelados à fabricação de cerâmica. Portanto, descobriu-se dois processos básicos tradicionalmente conhecidos como cerâmica: a difusão em alta temperatura de átomos entre as partículas e fusão de partículas ou ligação química. As cerâmicas oriundas do primeiro processo são tradicionalmente conhecidas como cerâmica, enquanto aquelas produzidas pelo segundo processo são cimentos (WAGH, 2013).

A porosidade é uma característica distinta entre cerâmica e cimento. A cerâmica exhibe normalmente menos de 1% de porosidade, mas a maioria dos cimentos Portland exhibe normalmente uma porosidade de 15-20% (WAGH, 2016).

Os materiais cerâmicos possuem grande capacidade de resistir a ambientes oxidativos e corrosivos em processos industriais, onde temperaturas e pH extremos podem ser encontrados. Essa resistência está atrelada às suas ligações químicas. As ligações químicas predominantes nos materiais cerâmicos são covalentes e iônicas, onde os

elétrons se encontram em estados de baixa energia, tornando o material menos sujeito a interagir com o ambiente. Esse fato faz com que os materiais cerâmicos se apresentem como materiais superiores em diversas aplicações (KINNUNEN et al., 2018).

Um exemplo de material intermediário ao cimento e à cerâmica é o geopolímero. Esse tipo de material é produzido a partir do processamento térmico de caulim natural (argila rica em alumina), resultando no metacaulim. A reação do metacaulim com um hidróxido alcalino, silicato de sódio, entre outros ativadores produz uma cerâmica muito dura, semelhante a uma rocha. Os geopolímeros apresentam propriedades semelhantes a uma cerâmica sinterizada, apesar de produzidos em baixas temperaturas, assim como argamassa de cimento Portland (WAGH, 2016).

Existem dois tipos de geopolímeros, os provenientes de ativação alcalina e os de ativação ácida. Geopolímeros ativados a partir de álcalis, consistindo em unidades tetraédricas reticuladas AlO_4 e SiO_4 com cátions de metal alcalino hidratado, são sintetizados pela dissolução de aluminossilicatos em um ativador alcalino. Já os geopolímeros ativados por ácido fosfórico, também chamados de cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente, são sintetizados pela reação de aluminossilicatos com solução de ácido fosfórico, tendo PO_4 tetraédrico no lugar de SiO_4 . Os geopolímeros à base de ácido não requerem cátions para equilibrar a carga. Sendo assim, a perda dielétrica de geopolímeros à base de ácido é menor do que a de geopolímeros de base alcalina. Além disso, os geopolímeros à base de ácido fosfórico possuem ligação mais forte e, portanto, maior resistência à compressão, bem como menor eflorescência

e maior estabilidade térmica. Essas vantagens de geopolímeros à base de ácido permitem sua ampla perspectiva de aplicação (ZHANG et al., 2020).

Cerâmicas ligadas quimicamente, do inglês *Chemically Bonded Ceramics* (CBCs), consistem em um grupo de materiais inorgânicos que possuem propriedades intermediárias entre cimento e cerâmicas. Elas compartilham características com cerâmicas estruturadas por sinterização com aumento de temperatura, assim como com argamassas de cimentos convencionais. O grupo de cerâmicas ligadas quimicamente inclui cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPCs) (CÁRDENAS BALAGUERA; GÓMEZ BOTERO, 2020).

Sendo assim, as cerâmicas de fosfato ligadas quimicamente combinam a dureza e durabilidade das cerâmicas sinterizadas com a fácil fabricação das argamassas de cimentos convencionais. A formação de CBCs ocorre por ligação química, do mesmo modo que na fabricação de argamassas de cimento Portland, enquanto as propriedades mecânicas se assemelham às das cerâmicas. As cerâmicas ligadas quimicamente oferecem uma rota alternativa potencial de processamento de cerâmica, onde altas temperaturas não são necessárias e estruturas sólidas são formadas em temperatura ambiente na presença de impurezas minerais. A robustez em relação à mineralogia mista é parcialmente devido à insolubilidade de minerais indesejáveis. As fases solúveis participam da formação do aglutinante, enquanto os minerais insolúveis funcionam como preenchedores da estrutura final do composto (KINNUNEN et al., 2018).

Em comparação com geopolímeros álcali ativados, geopolímeros à base de ácido fosfórico exibem estabilidade térmica muito melhor, maior resistência mecânica e propriedades dielétricas baixas (BAI; CONTE; COLOMBO, 2017).

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas de CBPCs produzidas com metacaulim e diferentes ligantes à base de fosfato. Foram avaliadas soluções de ácido fosfórico e ligantes dihidrogenofosfato de potássio, dihidrogenofosfato de cálcio e dihidrogenofosfato de alumínio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar as cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente produzidas com metacaulim e ligantes fosfáticos monossubstituídos obtidos a partir da reação do ácido fosfórico com diferentes fontes de cátions metálicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir CBPCs a partir de metacaulim, ativado com ligantes fosfáticos – ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de potássio, dihidrogenofosfato de cálcio e dihidrogenofosfato de alumínio;
- ✓ Realizar a cura das CBPCs produzidas em temperaturas e concentrações diferentes.
- ✓ Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas das CBPCs obtidas.
- ✓ Analisar estatisticamente a porosidade e resistência a compressão das CBPCs obtidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

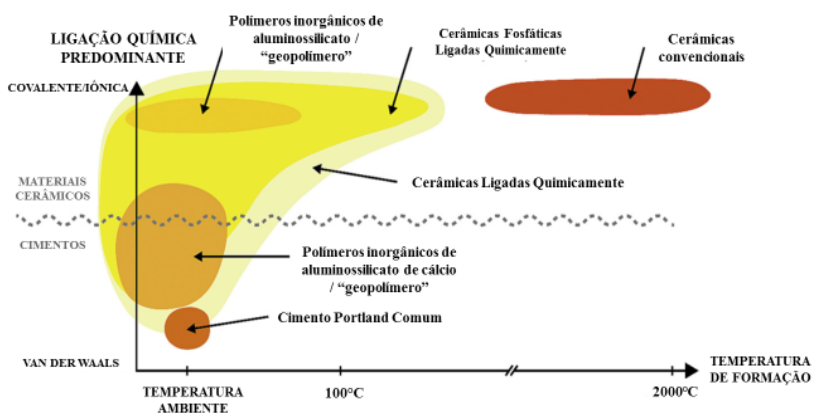
3.1 CERÂMICAS E CIMENTOS

Os materiais cerâmicos possuem inúmeras aplicações. De modo geral, são materiais duros, densos, frágeis e resistentes à corrosão. São formados por sinterização e fusão de pós a temperaturas elevadas, na faixa de 700 a 2000 °C. Os átomos dessa classe de material formam uma estrutura altamente cristalina e com alguma fase vítrea. Quando a fase vítrea predomina, tem-se uma “vitrocerâmica”. De modo geral, as cerâmicas apresentam maior resistência à compressão do que os cimentos devido às ligações iônicas e covalentes em sua estrutura cristalina (WAGH, 2016).

No entanto, o cimento Portland e outros cimentos são usados em quantidades maiores do que quaisquer outros materiais feitos pelo homem por serem facilmente formados. Esses cimentos oferecem resistência e rigidez modestas à compressão, mas apresentam pouca tenacidade. O pó de cimento hidráulico normal (ou Portland) tem quatro componentes principais: silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e solução sólida de aluminoferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_5$). Pequenas quantidades de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e outros componentes menores, como sulfatos alcalinos, também podem ser encontrados. Quando misturado com água em temperatura ambiente, o cimento sofre uma reação de hidrólise de hidratação exotérmica, que causa a pega e endurecimento após algumas horas (ROY, 1987).

Segundo Kinnunen et al. (2018), existe uma gama de materiais intermediários à cerâmica e argamassa de cimentos. Esses materiais intermediários podem ser produzidos por tratamento térmico parcial (entre 20 e 150 °C) e depois endurecidos, ou apenas com cura a temperatura ambiente como na produção de argamassa de cimentos. Existem produtos que são feitos como argamassa de cimentos, mas apresentam uma estrutura parecida com a cerâmica, porque o mecanismo de ligação neles é covalente e iônico. Eles têm uma resistência à compressão muito maior que os cimentos hidráulicos e são menos resistentes à corrosão. Alguns endurecem muito mais rapidamente do que os cimentos hidráulicos. A principal distinção entre esses produtos intermediários ocorre pelos tipos de ligações químicas dominantes e temperatura de formação (Figura 1).

Figura 1 – Classificação dos materiais intermediários à cerâmica e argamassa de cimento por suas ligações químicas dominantes e temperatura de formação.



Fonte: Traduzido de Kinnunen et al. (2018).

A cerâmica ligada quimicamente surge como um material inorgânico intermediário que compartilha propriedades com cimentos e cerâmicas. A formação de CBCs ocorre por via química, assim como em cimentos convencionais, enquanto as ligações químicas e propriedades mecânicas se assemelham às da cerâmica. A robustez com relação à mineralogia mista é parcialmente devido à insolubilidade de minerais indesejáveis. As fases solúveis participam da formação do ligante, enquanto minerais insolúveis funcionam como cargas na estrutura composta final. A cerâmica ligada quimicamente é apenas uma classe geral de materiais intermediários. Dentro dessa classe, encontram-se as cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (*Chemically Bonded Phosphate Ceramics*, CBPCs) (WAGH, 2016).

3.2 CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE

As cerâmicas são geralmente formadas por metais e elementos não metálicos. Os principais tipos são óxidos, nitretos e carbeto. A esse grupo de materiais também pertencem os argilo-minerais, o cimento e os vidros. Do ponto de vista de ligações químicas, os materiais cerâmicos podem ser desde predominantemente iônicos até predominantemente iônicos com alguma natureza covalente. Eles são tipicamente isolantes térmicos e elétricos. São também resistentes à altas temperaturas e a ambientes corrosivos que os metais e polímeros. São muito duros, porém frágeis (PADILHA, 2000).

Cerâmicas ligadas quimicamente, do inglês *Chemically Bonded Ceramics* (CBCs), consistem em um grupo de materiais inorgânicos que possuem propriedades intermediárias entre cimento e

cerâmicas. As cerâmicas ligadas quimicamente compartilham características com cerâmicas estruturadas por sinterização com aumento de temperatura, assim como com cimentos convencionais. O grupo de cerâmicas ligadas quimicamente inclui cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPCs) (CÁRDENAS BALAGUERA; GÓMEZ BOTERO, 2020).

Para a formação da cerâmica ligada quimicamente (CBCs), ocorre uma reação química em baixa temperatura, em oposição à fusão ou sinterização em temperatura elevada. As ligações presentes nas CBCs é uma mistura de ligações iônicas, covalentes e de van der Waals, com a predominância iônica e covalente. As ligações presentes na hidratação de cimentos tradicionais são do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio (ROY, 1987).

As cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente são formadas pela reação de cátions metálicos com ânions fosfato. A reação ocorre com a mistura de um doador de cátions, geralmente um óxido como o de magnésio ou zinco, com ácido fosfórico ou um fosfato ácido, como solução de fosfato de amônio. Inicialmente, a motivação por trás do desenvolvimento desses cimentos era atender à necessidade de bons cimentos dentais, mas esses produtos têm agora aplicações em diversos campos, incluindo cerâmica estrutural, gerenciamento de resíduos, perfuração de petróleo e biocerâmica (WAGH, 2016).

As cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente possuem inúmeras vantagens em relação aos cimentos. Ao contrário dos cimentos de polialquenoato, as cerâmicas à base de fosfato são inteiramente inorgânicas e não tóxicas. Ao contrário da argamassa de cimento

Portland, que é formado inteiramente em uma solução alcalina, esses cimentos são formados por reação ácido-base e são neutros. Eles são estáveis em uma faixa mais ampla de pH e, como são feitos de minerais naturais, as matérias-primas necessárias para sua fabricação são de fácil acesso. Sendo assim, eles apresentam um custo menor que outros cimentos de reação ácido-base. Eles são autoligáveis, ou seja, uma segunda camada se ligará intimamente a uma primeira camada definida. Esses atributos chamaram a atenção de pesquisadores para várias aplicações (WAGH, 2016).

As cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente estão sendo estudadas em diferentes aplicações desde o século XIX. Esse estudo teve início com a formação de cimentos dentais, onde o ácido fosfórico reage com óxidos, principalmente o óxido de zinco (LOPES, 2017).

3.3 CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE E SUA EVOLUÇÃO

Segundo Wilson e Nicholson (1995), a história inicial das cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente começou com foco principal em cimentos dentais. Uma série de cimentos de pirofosfato que podem incluir Zn, Mg, Cd, Ba e Ca foram patenteados em 1878 por Rostaing. Em 1879, Rollins desenvolveu um cimento formado a partir de óxido de zinco e ácido fosfórico xaroposo. Ele relata no mesmo artigo que cimentos de fosfato de zinco estavam sendo pesquisados recentemente.

Mais tarde, surgiram cimentos melhores, mas os resultados eram insatisfatórios. Os problemas giravam em torno do controle da reação de pega: a reação entre o óxido de zinco e o ácido ortofosfórico

era muito forte. Após testes, conseguiu-se contornar essa situação e descobriu a importância de densificar e desativar o pó de óxido de zinco para diminuir a velocidade de reação do cimento. A calcinação do óxido de zinco e a neutralização parcial do ácido fosfórico com zinco e/ou hidróxido de alumínio foram reconhecidas como os melhores métodos para retardar a reação química (WILSON; NICHOLSON, 1995).

Outra pesquisa importante foi a descoberta de que cimentos de boa qualidade só poderiam ser produzidos se o alumínio fosse incorporado à solução de ácido ortofosfórico. A combinação desses métodos resultou em alguns bons cimentos dentais com tempo suficiente para o dentista misturá-los e aplicá-los (WAGH, 2016).

Subsequentemente, as CBPCs foram estudadas para aplicação no gerenciamento de resíduos nucleares de baixo e médio nível de radioatividade, na vedação de eixos, furos de sondagem e fraturas após o fechamento de um repositório de resíduos geológicos profundos. Os materiais para esses objetivos devem ser altamente duráveis, compatíveis com o ambiente hospedeiro, o mais termodinamicamente estáveis possível, termicamente estáveis e muito impermeáveis e devem ter algumas das propriedades importantes para o encapsulamento de resíduos. Além dessas características, os materiais cerâmicos à base de fosfato são versáteis, apresentam baixo custo e são processados a temperatura ambiente, que é uma grande vantagem. Com o passar dos anos e desenvolvimento nesse tipo de aplicação, esse material passou a ser empregado também em resíduos nucleares de alto nível de radioatividade (ROY, 1987).

Em outro estudo, argamassas e concretos foram feitos de cimento de fosfato de magnésia (um tipo de cerâmica fosfática ligada quimicamente) com foco na aplicação para reparos rápidos em pistas de aeroportos, rodovias, pisos industriais etc. Os resultados desse estudo mostraram que o cimento de fosfato de magnésia se comporta de maneira eficiente para as aplicações requeridas. Isso acontece pelo fato da reação química exotérmica se dar de forma satisfatória, onde a reação ácido-base é acompanhada da hidratação da mistura. A resistência do cimento surge, portanto, de um núcleo de partículas de magnésia circundado por uma borda de produtos de hidratação, principalmente, mas não exclusivamente estruvita (ABDELRAZIG; SHARP; JAZAIRI, 1988).

Fundamentadas nesses estudos, várias cerâmicas ligadas quimicamente, incluindo cerâmica de fosfato, cerâmica de silico-fosfato e cerâmicas fosfáticas de alumínio, foram investigadas e as cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPC) se tornaram cada vez mais comuns entre estas cerâmicas. A partir desse momento, essas cerâmicas atraíram muitos pesquisadores por suas propriedades superiores e aplicações variadas em comparação com o cimento Portland (WAGH, 2016).

O desenvolvimento das cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente se deu pela contribuição de muitos pesquisadores enquanto exploravam as reações químicas entre fosfatos ácidos e vários óxidos metálicos básicos, que são os dois elementos utilizados para produzir CBPCs. Uma formulação de cerâmica de fosfato de magnésio para encapsulamento de resíduos radioativos e perigosos foi desenvolvida na década de 1990 pela *A.N. Laboratory* (WILSON; NICHOLSON, 1995).

A partir dos anos 2000, pesquisas revelaram as excelentes propriedades das CBPCs comparadas ao cimento Portland, como baixa permeabilidade, baixa porosidade (WAGH, 2013), elevada resistência à corrosão, boa durabilidade (WAGH, 2016), condutividade elétrica elevada (XU; MA; LI, 2015), alta resistência inicial (YANG; ZHANG; WU, 2002), capacidade de cura e endurecimento em temperaturas tão baixas quanto $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LI; CHEN, 2013) e elevada ligação química (DOUIRI et al., 2014).

3.4 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE

As CBPC são um tipo de cimento ácido-base e de acordo com Wilson e Nicholson (1995), as etapas necessárias para formação de cimentos ácido-base são:

- a) dissolução de bases em uma solução de ácido rica em ânions que forma cátions;
- b) interação dos cátions e ânions na solução para formar complexos neutros;
- c) solidificação destes complexos e saturação da solução com estes complexos;
- d) precipitação de sólidos da solução de gel saturado que forma uma rede conectada como sólidos cristalinos, semicristalinos ou desordenados.

Para formar uma CBC, o controle sobre a dissolução das bases é crucial. As bases que formam cimentos ácido-base são escassamente solúveis, ou seja, se dissolvem lentamente em uma pequena fração. Por outro lado, os ácidos são espécies inerentemente solúveis. Normalmente, uma solução do ácido é formada primeiro, na qual as bases se dissolvem lentamente. As espécies dissolvidas reagem então para formar o gel. Quando o gel cristaliza, forma um sólido na forma de uma cerâmica ou de um cimento (WILSON; NICHOLSON, 1995).

A cristalização desses géis é caracteristicamente lenta. Portanto, bases que se dissolvem muito rápido irão saturar rapidamente a solução com produtos de reação. A formação rápida dos produtos da reação resultará em precipitados e não formará estruturas coesas bem ordenadas ou parcialmente ordenadas. Se, por outro lado, as bases se dissolvem muito lentamente, a formação dos produtos da reação será muito lenta e, portanto, a formação do gel e sua saturação na solução serão demoradas. Essa solução precisa ser mantida inalterada por longos períodos para permitir o crescimento ininterrupto do cristal. Por esse motivo, a taxa de dissolução da base é o fator de controle para a formação de uma estrutura coesa e um produto sólido (WAGH, 2016).

Quando um óxido metálico é agitado em uma solução de ácido fosfórico, ele se dissolve e forma cátions que reagem com os ânions de fosfato para formar um gel de fosfato. Esse gel subsequentemente cristaliza e se consolida em uma cerâmica. A dissolução do óxido também aumenta o pH da solução, com a cerâmica sendo formada em um pH quase neutro. A CBPC é produzida controlando a solubilidade do óxido na solução de fosfato ácido. Óxidos ou minerais de óxido de baixa

solubilidade são os melhores candidatos para formar CBPCs porque sua solubilidade pode ser controlada facilmente. Esses óxidos são categorizados como "sólidos pouco solúveis" (JEONG; WAGH, 2003).

Os hidrofosfatos de amônia, sódio, cálcio, alumínio e potássio são ligantes fosfáticos ácidos utilizados para a formação de CBPCs. Esses hidrofosfatos são obtidos a partir da reação entre cloretos, óxidos, hidróxidos ou carbonatos com o ácido fosfórico. Essas substâncias são utilizadas como fertilizantes e entre elas, as mais utilizadas são os hidrofosfatos de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$). Um fator muito importante no custo de produção de CBPC é a porcentagem mássica de P_2O_5 (pentóxido de difósforo) nos hidrofosfatos. A Tabela 1 compara a concentração mássica de P_2O_5 dos hidrofosfatos e um hidrofosfato de cálcio chamado superfosfato triplo (TSP) com o ácido fosfórico disponível comercialmente. Pode-se concluir que os hidrofosfatos estão em uma faixa de 50-60% em massa, enquanto o ácido fosfórico tem pureza de 85%. Logo, o ácido fosfórico se apresenta como uma alternativa mais econômica para a formação de CBPC (WAGH, 2016).

Tabela 1 – Porcentagem mássica de P_2O_5 em fosfatos ácidos.

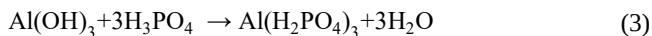
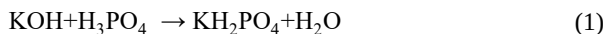
Fosfatos	P_2O_5 %(m/m)
85% H_3PO_4	61,6
NaH_2PO_4	59,2
KH_2PO_4	52,2
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	61,7
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	56,4

Mg(H₂PO₄)₂·H₂O	60,0
AlH₃(PO₄)₂·H₂O	59,7
TSP (70% PURO)	39,5

Fonte: Wagh (2016).

Como pode ser observado na Tabela 1, os fosfatos ácidos de amônio, alumínio e sódio apresentam as maiores concentrações de P₂O₅ e, assim, são matérias-primas possíveis na formação de CBPC. Entretanto, o hidrofosfato de amônio, durante a formação de CBPC, libera gases contendo amônia, especialmente quando são preparadas amostras grandes ou em processos contínuos. As CBPCs de NaH₂PO₄ formam uma fase vítrea de sódio e tendem a desenvolver microfissuras com o tempo. Logo, o produto não se mostra muito resistente. O AlH₃(PO₄)₂·H₂O é muito ácido em relação aos outros hidrofosfatos e por este motivo acaba reagindo muito rapidamente. Assim, amostras de grande porte são complicadas de serem formadas. O hidrofosfato de cálcio apresenta o mesmo problema. Portanto, surpreendentemente, o KH₂PO₄, apesar de apresentar uma concentração mais baixa de P₂O₅, é o fosfato ácido mais utilizável para fabricação de CBPCs. Se apresenta na forma de pó, não é muito ácido, sendo uma matéria-prima útil na produção de objetos de grande porte e/ou produção contínua (WAGH, 2016).

Os ligantes fosfáticos dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), dihidrogenofosfato de cálcio (Ca(H₂PO₄)₂) e dihidrogenofosfato de alumínio (Al(H₂PO₄)₃) são alguns exemplos de ligantes produzidos a partir da reação do ácido fosfórico 85% com suas respectivas bases KOH, Ca(OH)₂ e Al(OH)₃, conforme as reações expressas nas Equações 1 a 3.

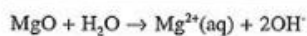
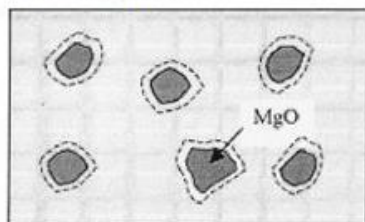


Em suma, as cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente são formadas a partir de uma agitação lenta de óxidos metálicos em uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) ou de um fosfato ácido como $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_3$ ou KH_2PO_4 . A dissolução do ácido libera íons fosfatos e prótons na solução, tornando-a ácida. Quando os óxidos dos metais são agitados nessa solução ionicamente rica, eles sofrem diversas transformações (COLONETTI, 2014).

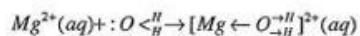
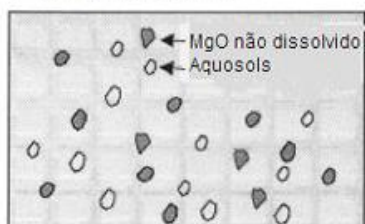
A cinética de formação de CBPCs é idêntica à do processo sol-gel convencional de produção de cerâmicas de não silicatos, sendo que a principal diferença é a reação ácido-base usada na formação de CBPCs que carrega a mistura até a formação da cerâmica, enquanto no processo sol-gel, uma parte é queimada para formar uma cerâmica superior. A Figura 2 ilustra a cinética de formação de CBPCs utilizando MgO como exemplo.

Figura 2 – Representação esquemática da formação de CBPCs.

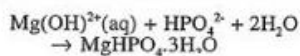
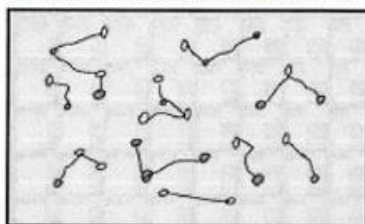
a - dissolução do óxido



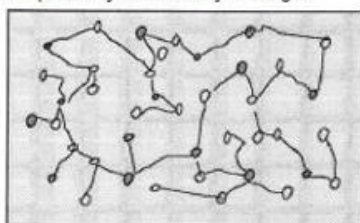
b - formação de aquosols



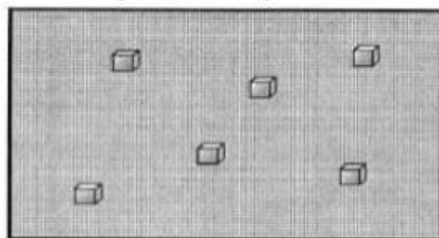
c - reação ácido-base e condensação



d - percolação e formação do gel



e - saturação e cristalização



Fonte: Wagh e Jeong (2003).

Segundo Wagh e Jeong (2003), a cinética demonstrada utiliza óxido de magnésio como exemplo, mas as reações irão acontecer

do mesmo modo para os outros óxidos metálicos descritos anteriormente. A cinética de formação pode ser apresentada em 3 etapas principais:

1) Dissolução dos óxidos e formação dos sols por hidrólise

Na primeira etapa, os óxidos metálicos devem ser agitados lentamente em uma solução ácida, onde os cátions destes óxidos serão liberados, assim como os ânions que contêm oxigênio (Figura 2(a)). Na Figura 2(b), os cátions liberados anteriormente reagem com as moléculas de água e por hidrólise formam “aquosols” carregados positivamente. A dissolução e a hidrólise são as etapas importantes e devem ser controlados para se obter as CBPCs.

2) Reação ácido-base e formação do gel por condensação

Na segunda etapa, conforme ilustrado na Figura 2(c) os sols contendo os cátions do metal reagem com os ânions aquosos dos fosfatos para formar os sais hidrofosfatos e os hidrogênios e oxigênios reagem para formar água. A Figura 2(d) ilustra a rede de moléculas formada a partir dos sais de hidrofosfato. Essa rede orienta as moléculas para a formação de um gel.

3) Saturação e cristalização do gel formando uma cerâmica

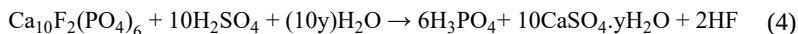
À medida que a reação continua, mais produtos de reação no gel são formados e ele se torna mais espesso. Quando espessado o bastante, o gel cristaliza no contorno do núcleo não reagido de cada grão de óxido metálico em uma rede cristalina bem organizada que cresce formando uma cerâmica monolítica, como pode ser observado na Figura 2(e).

A primeira etapa de dissolução do óxido metálico é de extrema importância, pois determina quais óxidos irão formar ou não uma cerâmica. Já a etapa de hidratação determina a faixa de pH em que a cerâmica será formada. Para a formação de uma cerâmica bem cristalizada ou de um precipitado mal cristalizado, a velocidade de dissolução na solução ácida é muito importante. A pasta é aquecida pela reação ácido-base (exotérmica). Se o aquecimento for muito elevado, passando o ponto de ebulição da pasta, a formação da cerâmica será prejudicada. Sendo assim, a taxa de dissolução dos óxidos metálicos deve ser lenta para que o aquecimento da pasta não exceda o ponto de ebulição. Portanto, para formar uma CBPC ótima, com boa cristalização, é necessário cumprir dois requisitos básicos: (1) a solubilidade não pode ser muito baixa para que ocorra a formação de um gel saturado e ao mesmo tempo não pode ser muito alta para permitir uma lenta cristalização do gel; (2) a dissolução de óxidos deve ser lenta para permitir que o gel de fosfato cristalize lentamente em uma rede cristalina bem ordenada sem interrupção, sem ebulição da pasta e cresça em uma cerâmica monolítica. Desse modo, os dois requisitos acabam criando uma faixa ótima de trabalho da solubilidade dos óxidos. Se a solubilidade dos

óxidos for muito elevada, ocorre a formação de um precipitado e se for muito baixa, os óxidos não irão formar a estrutura requerida (WAGH e JEONG, 2003).

3.5 ÁCIDO FOSFÓRICO (ORTOFOSFÓRICO)

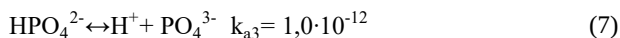
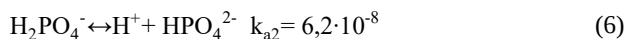
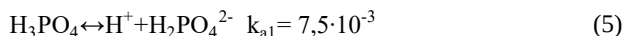
O ácido fosfórico, H_3PO_4 , é o primeiro e mais importante produto extraído da rocha fosfática. Quando o minério reage com ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido fosfórico é formado conforme a reação representada na Equação 4,



sendo $y = 0; 0,5-0,7$ ou 2 .

O ácido fosfórico é vendido em diferentes graduações, dependendo da pureza e da concentração. Geralmente é comercializado a 70 ou 85% de concentração. O pH desse ácido é zero e ele é um ácido forte (WAGH, 2016).

O ácido fosfórico contém três átomos de H^+ ionizáveis, sendo tribásico. Sua dissociação ocorre em etapas (Equações 5 a 7).



A constante de ionização de ácido k_a é uma medida quantitativa que representa a força do eletrólito. O valor de k_a de um ácido será mais elevado se o ácido estiver quase que totalmente ionizado, o que indica que tem elevada força ácida. O primeiro hidrogênio do ácido fosfórico possui um k_a elevado, tendo um caráter ácido mais forte. A força do ácido diminui para o segundo e ainda mais para o terceiro hidrogênio. Por conta dessa característica, três séries de sais ligantes fosfáticos podem ser formadas: dihidrogenofosfatos, hidrogenofosfato e fosfatos normais. Exemplos: dihidrogenofosfato de sódio - NaH_2PO_4 , hidrogenofosfato de sódio - Na_2HPO_4 e fosfato trissódio - Na_3PO_4 (LEE, 1999).

3.6 CONSTANTE DE PRODUTO DE SOLUBILIDADE E SUA DEPENDÊNCIA DE pH

Quando um óxido é agitado em qualquer solução de fosfato ácida, a solubilidade do óxido controla a reação. Exceto os óxidos de metais alcalinos (grupo I na tabela periódica), todos os outros óxidos de metal (ou seus hidróxidos) exibem baixa solubilidade aquosa. Esses óxidos de baixa solubilidade são os melhores candidatos para formar CBPC por se dissolverem lentamente em solução de fosfato ácida e permitirem a mistura lenta da pasta sem reação espontânea (WAGH, 2016).

Ácidos e bases fortes reagem de maneira rápida e exotérmica, por isso não são muito úteis na formação de CBPCs. Sendo assim, para a formação de CBPCs, utiliza-se o ácido fosfórico, por ser um ácido fraco que se dissolve lentamente em água em comparação com

ácidos fortes, como o ácido clorídrico. Fosfatos ácidos como KH_2PO_4 e $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ e bases fracas como óxidos de Mg e Al dissolvem-se lentamente na água, facilitando a formação de CBPCs. Para representar a velocidade com que os ácidos ou bases fracos se dissolvem na água, o termo “constante de ionização” é usado. As constantes de ionização ou dissociação, que são constantes de equilíbrio químico para a dissolução de ácidos, são definidas de maneira semelhante à definição de pH no caso da água (WAGH, 2016).

Na formação de CBPCs, quando um óxido alcalino é agitado em ácido fosfórico, o pH da solução aumenta lentamente devido à neutralização deste ácido. A princípio, o ácido fosfórico tem pH 0, mas com a dissolução inicial do óxido e a reação com ânions fosfato, os sais de fosfato se precipitam. Essa neutralização do ácido aumenta o pH da solução para 2. Mesmo nessa faixa de pH, o ácido se dissolve suficientemente e os prótons e ânions H_2PO_4^- estão prontamente disponíveis para reagir com os íons produzidos pela dissolução de óxidos metálicos. Posteriormente, a consolidação do precipitado na solução neutra leva à formação de cerâmica (WAGH, 2016).

A Equação 8 descreve a dissolução de um metal M, onde K é a constante de ionização.

$$K_x = \frac{[\text{M}^{2x+}(\text{aq})][\text{H}^+]^{2x}}{[\text{H}_2\text{O}]^x[\text{MOx}]} \quad (8)$$

Os colchetes indicam a concentração molar em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de espécies individuais. K_x é uma medida quantitativa da quantidade de dissolução de um determinado óxido. Essa quantidade determina se um determinado

óxido satisfaz a condição de dissolução lenta e se formará CBPC em uma determinada faixa de pH (WAGH, 2016).

Para determinar a dependência do pH em relação a K_x , aplica-se o logaritmo de ambos os lados da Equação 8, como mostra a Equação 6.

$$\log K_x = \log \left[\frac{M^{2x}(aq)}{[MO_x]} \right] + x \log \frac{[H^+]^2}{[H_2O]} \quad (9)$$

Ajustando a Equação 9 para 1 mol de óxido e incluindo o pH da Equação 10 na Equação 9, obtém-se a Equação 11.

$$pH = -\log \frac{[H^+]}{[H_2O]^2} \quad (10)$$

$$\log K_x = \log[M^{2x}(aq)] - 2xpH \quad (11)$$

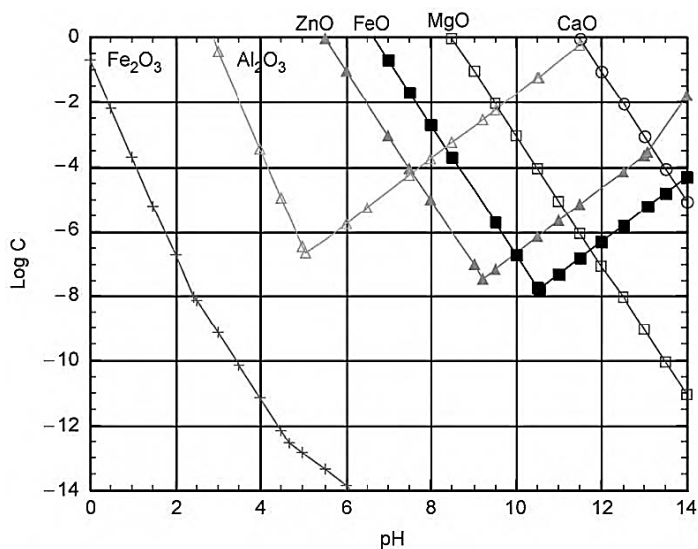
Para uma dada reação no equilíbrio, K_x é constante, logo se pode expressar a Equação 11 como a Equação 12,

$$-\log[M^{2x}] = pK_{sp} - 2xpH \quad (12)$$

onde pK_{sp} é conhecida como “constante do produto de solubilidade” e indica a extensão da dissolução de uma determinada solução. As constantes pK_{sp} para vários óxidos e minerais podem ser encontradas na literatura (WAGH, 2016).

Usando as equações descritas, as concentrações são plotadas em função do pH na Figura 3 para os principais óxidos de interesse prático.

Figura 3 – Principais óxidos candidatos a formação de CBPCs e suas concentrações em função do pH.



Fonte: Wagh (2016).

À partir da Figura 3, pode-se concluir que quanto maior o pH, menor será a solubilidade para os óxidos MgO, CaO e Fe₂O₃, enquanto os outros óxidos apresentam uma natureza anfotérica, ou seja, a solubilidade tem um mínimo entre toda a faixa de pH e aumenta tanto em pH mais baixo quanto mais alto (WAGH, 2016).

3.7 APLICAÇÕES DE CBPCs

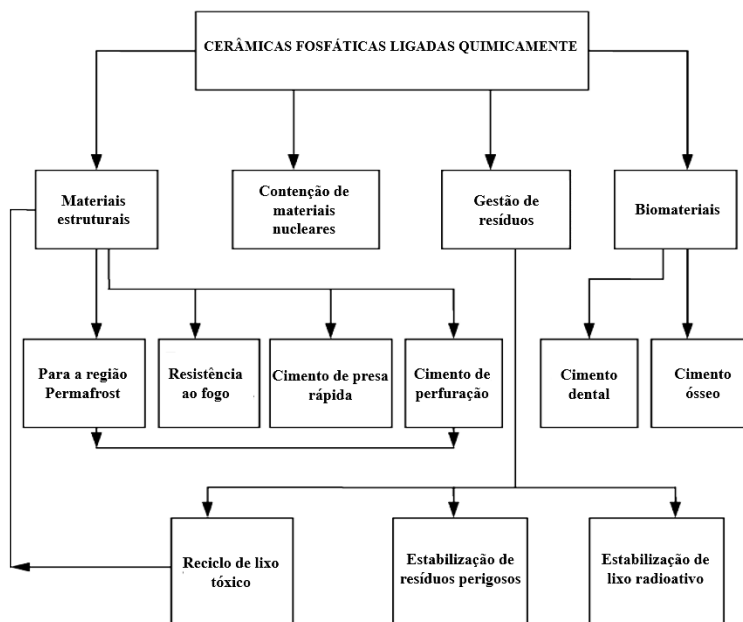
Nos últimos anos, diversos pesquisadores estudaram uma ampla gama de aplicações de CBPCs. Contudo, as primeiras pesquisas eram focadas em cimentos de pega rápida e cimentos dentais. A Figura 4 ilustra uma visão geral dessas aplicações. Essas cerâmicas podem ser usadas para: (1) aplicações de gerenciamento de resíduos (KINNUNEN et al., 2018), como estabilização e solidificação de resíduos radioativos e perigosos (DONALD; METCALFE; TAYLOR, 1997); (2) concretos de alta resistência a partir de resíduos de cinzas volantes e cinzas de carvão (WAGH et al., 1997); (3) materiais dentais e biocompatibilidade quando misturado com fosfato de magnésio para produzir estruturas semelhantes à apatita (LIU et al., 2015) e (4) aplicações estruturais (COLORADO; HIEL; HAHN, 2011).

As CBPCs são muito eficientes para aplicações de gerenciamento de resíduos. Isso ocorre pelo fato de a maioria dos elementos perigosos e radioativos serem convertidos em fosfatos estáveis pelas reações de fosfato. Além disso, a cerâmica fosfática reveste os produtos dessas reações, assim como elementos transurânicos em uma matriz densa e durável (WAGH, 2016).

As CBPCs apresentam propriedades intermediárias entre cimentos e cerâmicas sinterizadas. Possuem resistência e estabilidade elevadas se comparadas com os cimentos convencionais. Outra vantagem das CBPCs é a capacidade de incorporação de resíduos benignos, tais como cinzas volantes e resíduos minerais para formação de produtos. Como as CBPCs apresentam a capacidade de cura na presença de hidrocarbeto, podem ser empregadas como cimentos de perfuração em

campos de petróleo. Por conter fosfato em sua composição, as CBPCs são compatíveis com ossos e podem ser aplicadas como biomateriais e cimentos dentais (WAGH, 2016).

Figura 4 – Potenciais aplicações para CBPCs.



Fonte: Wagh (2016).

O controle da dissolução, cinética de formação e propriedades são extremamente fundamentais para o desenvolvimento de CBPCs para as aplicações mostradas na Figura 4. Além disso, o entendimento do modelo de dissolução esclarece como funciona os mecanismos de estabilização de resíduos perigosos e radioativos em uma matriz de fosfato (WAGH, 2016).

3.8 CAULIM

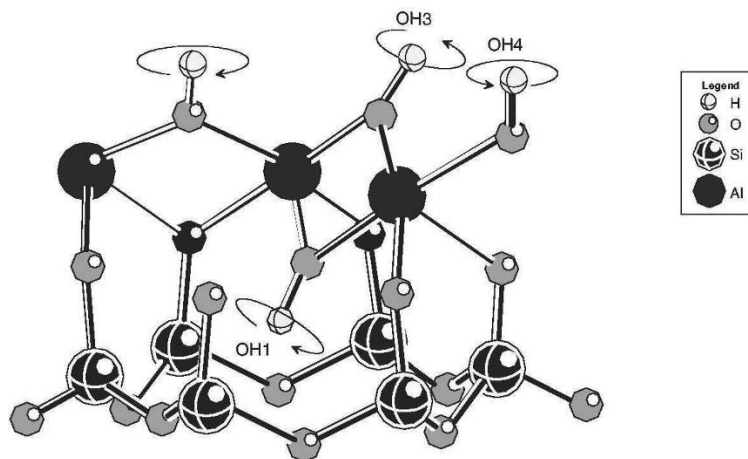
O caulim é um mineral industrial caracterizado por ser quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, apresentar cor branca, ser macio, pouco abrasivo, apresentar baixa condutividade elétrica e térmica e ter um baixo custo (DE SOUZA, 2011).

As aplicações do caulim dependem dos seus constituintes mineralógicos, que podem incluir minerais como quartzo, ilita, haloisita, feldspato, cristobalita, gibsita, alunita, esmectita, entre outros. A esmectita, alunita e haloisita fornecem viscosidade para uma suspensão de água/caulim; em um caulim rico em quartzo de baixa granulometria, além da maior abrasividade, o beneficiamento é dificultado. O argilomineral mais predominante no caulim é a caulinita (DA LUZ; CHAVES, 2000).

As principais aplicações do caulim na indústria atual são: indústria do papel, tintas, cerâmica, refratários, catalisadores, louças de mesa, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, vidros, cosméticos e pesticida (DA LUZ; CHAVES, 2000).

A caulinita, de fórmula $Al_2SiO_5(OH)_4$, é um aluminossilicato lamelar, composta de tetraedros de silício e octaedros de alumínio que são ligados pelo compartilhamento de átomos de oxigênio (Figura 5).

Figura 5 – Modelo gerado por computador da célula unitária de caulinita.



Fonte: Frost e Kristof (2004).

3.9 METACAULINITA

A metacaulinita, também designada como caulinita metaestável, é obtida através de desidroxilação endotérmica da caulinita, a calcinação do material na faixa de temperatura entre 550 a 750 °C. Nessa faixa de temperatura, ocorre a desidroxilação da estrutura hexagonal da caulinita, acarretando na obtenção de um material amorfo conhecido como metacaulinita, de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (DE SOUZA, 2011).

A reatividade da metacaulinita é maior que a da caulinita. Isso ocorre porque os átomos de alumínio tetra e pentacoordenados formam sítios ácidos de Lewis reativos na superfície do material. A metacaulinita se apresenta como uma ótima precursora para produção de geopolímeros, porque, como nos geopolímeros, a metacaulinita apresenta

uma rede de tetraedros de Si e Al, enquanto o caulim apresenta uma rede octaédrica (SILVA, 2016).

O metacaulim é utilizado na produção de polímeros empregados como revestimento de fios elétricos por apresentar bom isolamento térmico e elétrico. Além disso, pode ser utilizado para catalisar reações de compostos orgânicos, como a catálise heterogênea para produção de biodiesel (SILVA, 2016).

Todavia, de acordo com Silva (2016) por apresentar atividade pozolânica e alta reatividade, a metacaulinita é mais empregada e utilizada na área da construção civil.

O metacaulim empregado na construção civil diminui a emissão de dióxido de carbono, gerando apenas vapor de água (SILVA, 2016). Além disso, a metacaulinita também apresenta a vantagem de auxiliar na diminuição do consumo de energia para produção de cimento Portland por ser processada a 700 °C, enquanto o processo tradicional de clinquerização ocorre em temperaturas acima de 1400 °C (SILVA, 2016).

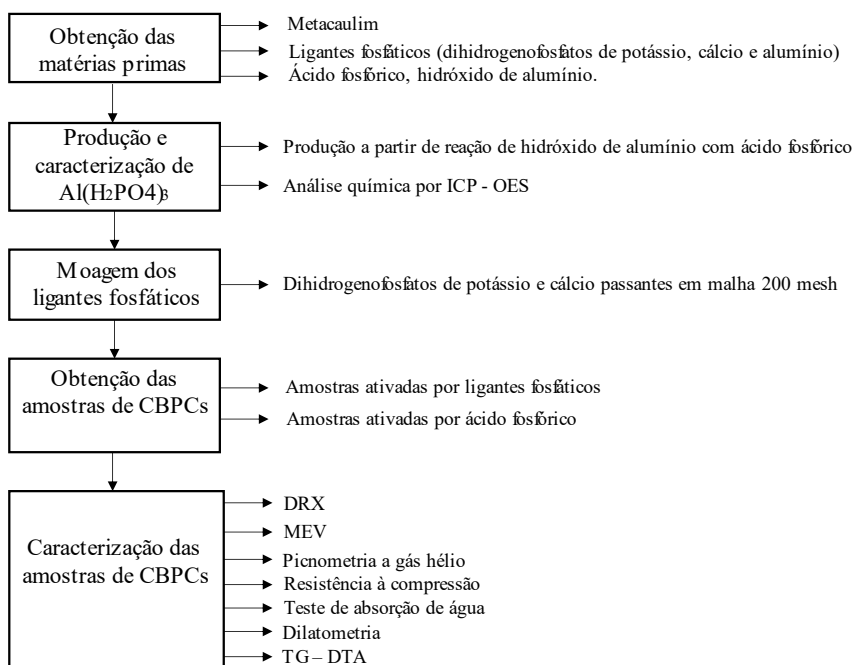
A temperatura de calcinação do caulim afeta a reatividade pozolânica do metacaulim. Isso ocorre pelo fato de a calcinação levar à perda de hidroxilas, resultando em uma estrutura desordenada. Para se obter resistência máxima, a temperatura ótima é 700 °C. A partir de 850 °C ocorre diminuição da reatividade e aumento da cristalização. Em temperaturas mais elevadas, ocorre a formação de uma fase líquida que ao resfriar até a temperatura ambiente, se solidifica formando uma fase de vidro amorfo (SABIR; WILD; BAI, 2001).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No procedimento experimental será apresentado as técnicas utilizadas para obtenção das soluções ligantes e CBPCs, assim como a caracterização das CBPCs obtidas.

Para atingir os objetivos do presente estudo usou-se o procedimento experimental detalhado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma das principais etapas do trabalho.



Fonte: Do Autor (2022).

4.1 MATERIAIS

Metacaulim HP Ultra da empresa Metacaulim do Brasil de Jundiaí - SP foi utilizado como precursor de aluminossilicato para sintetizar CBPCs. A análise química fornecida pela empresa doadora está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise química do metacaulim.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Outros	P.F.
Teor %	57%	34%	2%	1,5%	2,5%	3%

Fonte: Metacaulim do Brasil (2021).

O ácido fosfórico que foi utilizado neste estudo é um ácido fosfórico comercial (H₃PO₄ 85%) da Química Moderna. Como solvente, foi utilizada água destilada.

As soluções de ligantes fosfáticos foram preparadas a partir dos reagentes dihidrogenofosfato de potássio - KH₂PO₄ - Dinâmica, dihidrogenofosfato de cálcio - Ca(H₂PO₄)₂ - Êxodo e dihidrogenofosfato de alumínio - Al(H₂PO₄)₃ obtido a partir de reação de hidróxido de alumínio e ácido fosfórico, na qual seus parâmetros foram analisados por ICP-OES e densidade da solução.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção das soluções de ligantes fosfáticos e solução de ácido fosfórico

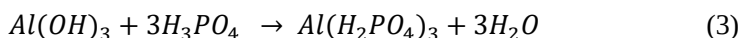
Para padronizar e homogeneizar os ligantes fosfáticos em forma de pó a serem incorporados, todos foram secos em estufa laboratorial (DeLeo 1014) a 100 ± 5 °C por 24 h para realização da moagem a seco.

Para melhorar a reatividade das matérias primas, os ligantes dihidrogenofosfato de potássio - KH_2PO_4 e dihidrogenofosfato de cálcio - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foram submetidos à cominuição em moinho excêntrico de laboratório (Servitech – CT-242), fabricado de porcelana em alta alumina e revestido externamente com alumínio, com capacidade de 1000 mL, operando a 385 rpm. Os elementos moedores foram esferas de zircônia (Zr_2O_2) enriquecidas com 5 % em massa de ítria (Y_2O_3). Depois os ligantes foram passados em peneira de 0,074 mm (200 mesh).

As concentrações dos ligantes foram selecionadas a partir de testes preliminares, onde a mistura metacaulim/ligante obtida fosse moldável com uma razão líquido/massa de 0,8 (TCHAKOUTÉ et al., 2017). Foi observado a moldabilidade das pastas de CBPCs, mantendo a concentração dos fosfatos ácidos em um mínimo que fosse possível observar a cura dos corpos de prova e uma concentração máxima que pasta não fosse tão viscosa, e não impedisse a moldagem.

O ácido dihidrogenofosfato de alumínio (MAF) de fórmula química $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ foi produzido a partir da reação do ácido fosfórico com hidróxido de alumínio.

A reação para obtenção do MAF foi realizada em um balão de fundo redondo de 3 bocas com um condensador acoplado para evitar a perda de água por evaporação conforme a Figura 7. O balão foi abastecido com ácido fosfórico, hidróxido de alumínio e água destilada como solvente, conforme a estequiometria da Equação 3.



O sistema foi mantido na temperatura de 100 °C por 30 min, conforme a literatura (COLONETTI, 2014). Após as reações, as soluções de MAF foram filtradas a vácuo (bomba Primatec 131) com funil de Buchner e papel filtro de média velocidade. Foram preparadas duas soluções de MAF com 4,5 e 7,0 mol L⁻¹ em termos do ânion PO₄⁻³. Utilizou-se a concentração em termos de ânion PO₄⁻³ para todas as soluções dos fosfatos ácidos para melhor comparação entre os diferentes fosfatos avaliados. Em balões de 500 e 1000 mL foram preparadas soluções aquosas de H₃PO₄ à 6,0 e 8,0 mol L⁻¹, e dos demais fosfatos ácidos sempre considerando a concentração de ânion PO₄⁻³ fornecidas, sendo KDP a 3,0 e 4,0 mol L⁻¹ e CDP a 4,0 e 6,0 mol L⁻¹, utilizando-se água destilada.

Figura 7 – Sistema para a produção do ligante fosfático MAF.



Fonte: Do Autor (2022).

4.2.2 Planejamento experimental

Com o intuito de avaliar as propriedades das CBPCs, executou-se um planejamento estatístico fatorial 2^2 para cada tipo de CBPC estudado, tendo como variável resposta os fatores porosidade e resistência à compressão. A análise de dados que compreende a análise de variância (ANOVA), foram conduzidas com nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$) através do software Statistica 10.0. Sendo assim, o fator concentração de ânion PO_4^{3-} foi variado para todos os ligantes e expressados nas tabelas em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesse planejamento, variou-se também o fator temperatura de cura, considerando-se que a temperatura ambiente (T_a) permaneceu aproximadamente entre 20 e 23 °C e que a temperatura no nível mais alto foi de 50 °C. Além disso, foram utilizadas duas réplicas de cada ponto experimental, para melhorar a resolução do modelo. Sendo assim, foram confeccionados 7 corpos de prova para cada nível experimental, totalizando 112 corpos de prova.

As Tabelas 3, 4, 5 e 6 expressam os planejamentos experimentais para cada tipo de ligante, com o objetivo de analisar a influência dos fatores concentração e temperatura de cura nas propriedades porosidade e resistência à compressão das CBPCs.

Tabela 3 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante AF.

Ensaio	Níveis		Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)
1	-1	-1	6	T_a
2	+1	-1	8	T_a
3	-1	+1	6	50
4	+1	+1	8	50

Fonte: Do Autor (2022).

Tabela 4 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante CDP.

Ensaio	Níveis		Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)
1	-1	-1	4	T_a
2	+1	-1	6	T_a
3	-1	+1	4	50
4	+1	+1	6	50

Fonte: Do Autor (2022).

Tabela 5 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante KDP.

Ensaio	Níveis		Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)
1	-1	-1	3	T_a
2	+1	-1	4	T_a
3	-1	+1	3	50
4	+1	+1	4	50

Fonte: Do Autor (2022).

Tabela 6 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial para confecção de corpos de prova a partir do ligante MAF.

Ensaio	Níveis		Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)
1	-1	-1	4,5	T_a
2	+1	-1	7	T_a
3	-1	+1	4,5	50
4	+1	+1	7	50

Fonte: Do Autor (2022).

4.2.3 Produção dos corpos de prova

As amostras de CBPCs foram preparadas pela mistura do metacaulim, água destilada e fosfatos ácidos por 2 min em rotação baixa (140 ± 5 rpm) utilizando argamassadeira da marca Solocap até atingir

uma mistura homogênea. Para isso, para cada argamassa de CBPC, primeiramente foi colocado a solução de fosfato ácido no recipiente, depois o metacaulim foi adicionado aos poucos. Após a mistura, a pasta obtida foi colocada em moldes de plástico (29 mm de diâmetro e 73 mm de altura), antes da desmoldagem, os corpos de prova foram curados em temperatura ambiente ou 50 ± 2 °C por 24 h em uma estufa DeLeo 1014 (BEWA et al., 2020). Após a desmoldagem, as amostras foram conservadas em temperatura ambiente do laboratório (24 ± 2 °C) por 28 dias.

As amostras foram codificadas de modo que o número presente expressasse a concentração (mol L^{-1}) do íon PO_4^{3-} (fosfato) seguida pelo tipo de cura utilizada, sendo “T” a terminação usada para as formulações curadas a 50 °C. Desta forma, as CBPCs curadas em temperatura ambiente foram codificadas como AF6, AF8, CDP4, CDP6, KDP3, KDP4, MAF4.5, MAF7 e as curadas a 50 °C foram codificadas como AF6T, AF8T, CDP4T, CDP6T, KDP3T, KDP4T, MAF4.5T, MAF7T. A conformação dos corpos de prova pode ser visualizada na Figura 8.

CARACTERIZAÇÕES

4.2.4 Caracterização das matérias-primas

O ácido fosfórico 85% e os ligantes KDP e CDP foram avaliados pelos informativos técnicos dos fornecedores.

A análise química do ligante MAF foi realizada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) modelo Agilent 720 ICP-OES da marca Agilent Technologies, para determinação do teor de Al^{3+} e PO_4^{3-} dissolvidos.

Além disso, os ligantes foram analisados por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da (Bruker, modelo TENSOR II) com amostragem de Reflexão Total Atenuada (ATR) do LabValora/IDT/UNESC, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para identificar se os elementos acionadores estavam presentes.

4.2.5 Caracterização dos corpos de prova

O teste de absorção de água por ensaio de fervura foi realizado com base na norma NBR 9778 (2009, p. 1 a 4).

Cada corpo de prova foi devidamente pesado. Em béqueres de vidro distintos foram colocados 3 corpos de prova de cada formulação, espaçados para que não encostassem um no outro. Em cada recipiente foi adicionada água destilada a temperatura ambiente suficiente para que ficassem cerca de 5 cm acima de cada corpo de prova. Após isso, eles foram levados a uma manta aquecedora até que a água atingisse a

temperatura de ebulição (100 °C). A partir desse momento, foram contabilizadas 2 horas de fervura. Após desligar o aquecedor, os corpos de prova ficaram por 4 horas em temperatura ambiente para uma posterior secagem com uma toalha de algodão. Os corpos de prova foram pesados novamente para o cálculo de absorção conforme a Equação 13,

$$AA\% = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \cdot 100 \quad (13)$$

onde AA% é a absorção de água em percentual, m_u e m_s são respectivamente a massa úmida e massa seca em gramas. Com medidas de massa, comprimento e diâmetro, foi possível calcular a densidade aparente de cada corpo de prova. Por ensaio de picnometria a gás hélio em equipamento Quantachrome Ultrapyc 1200e, foi obtida a densidade real e com as duas densidades foi possível determinar a porosidade segundo a Equação 14,

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} \right) \cdot 100 \quad (14)$$

em que ε é a porosidade, ρ_a é a densidade aparente e ρ_r é a densidade real medida por picnometria a gás hélio em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A composição mineralógica das CBPCs foi identificada por difração de raios X das amostras em pó (DRX). Para essa análise, assim como para as análises de picnometria a gás hélio e DTA–TG, os corpos de prova foram moídos e passados em peneira malha 200 mesh.

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos por meio de um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 25 kV de tensão e 25 mA de corrente. O intervalo de medida em 2θ consistiu em 2 a 80° com passo de $2^\circ/\text{min}$.

Para verificar o comportamento térmico das amostras, bem como detectar simultaneamente as mudanças nas massas e os efeitos térmicos durante a decomposição das amostras, realizou-se uma análise térmica diferencial (ATD), termogravimétrica (TG). O ensaio foi realizado com aquecimento até 1100°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinhos de alumina sob uma atmosfera de ar sintético com uma vazão de $40 \text{ mL}/\text{min}$.

A análise microestrutural foi realizada no SENAI - Criciúma em microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando um equipamento da marca JEOL, modelo JSM 630, e espectro de EDS (espectroscopia de raios X) thermo Noran System 6 acoplado. Antes da análise, as amostras foram recobertas com ouro utilizando metalizador Denton Vacuum Desk IV para obter melhor resolução das imagens.

Para complementar a análise de comportamento térmico das amostras foram realizadas análises de dilatometria após a análise microestrutural por MEV. As amostras foram preparadas com dimensões de $5 \times 5 \times 20 \text{ mm}$. Em seguida, foram submetidas ao ensaio de dilatometria em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, e em um intervalo de temperatura de 24 a 130°C .

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência à compressão em uma máquina de ensaios universal EMIC modelo DL 10000, com célula Trd 28 de 10 toneladas com velocidade de 10 mm/min. Foram rompidos 4 corpos de prova de cada formulação. Os corpos de prova passaram por um lixamento para evitar que a carga fique mal distribuída na superfície das amostras. Estes ensaios foram realizados de acordo com a NBR 5739 (2007, p. 1 a 9).

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

A solução de MAF obtida apresentou uma densidade de $1,49 (\pm 0,02) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, valor bem próximo ao obtido por Colonetti (2014). As análises de fosfato (PO_4^{3-}) e alumínio (Al^{3+}) são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultado de Al^{3+} solubilizado e fosfato (PO_4^{3-}) para o MAF

	$\text{Al}^{3+} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{PO}_4^{3-} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Razão $\text{PO}_4^{3-} / \text{Al}^{3+}$
MAF	78,05	843,60	10,8

Fonte: Do Autor (2022).

A análise química de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP- OES) da solução de MAF a $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ resultou em uma razão $\text{PO}_4^{3-} / \text{Al}^{3+}$ de 10,8, ou seja, uma quantidade ligeiramente maior de alumínio dissolvido se comparado à quantidade obtida por Colonetti (2014), que obteve uma razão de 12,6.

O rendimento da reação de obtenção de MAF foi calculado a partir da Equação 15. Para esse cálculo, foi utilizado os resultados da análise química de ICP-OES que fornece a quantidade de íons formados, assim como a estequiometria da reação que descreve a quantidade teórica de íons previstos.

$$\eta = \left(\frac{\text{Quantidade de íons formados}}{\text{Quantidade de íons previstos}} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

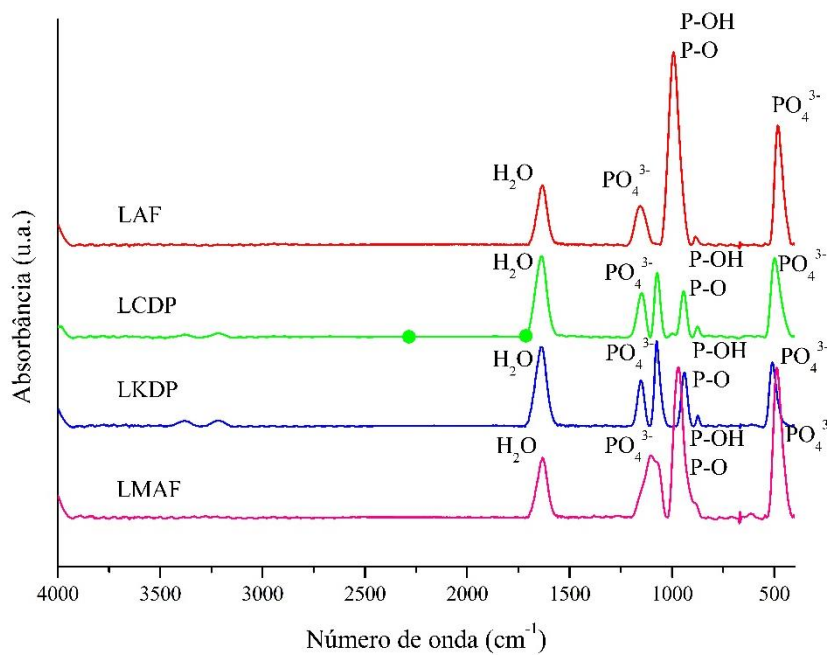
Sendo assim, o rendimento da reação obtida foi de 69,97%. Esse valor obtido pode ser explicado pelas condições de homogeneidade da mistura, na qual o hidróxido de alumínio sólido tende a decantar no balão de reação, não reagindo totalmente com a solução líquida de ácido fosfórico. Logo, para obtenção de uma reação com maior rendimento, é necessário utilizar balões de 3 bocas menores, e aplicar uma agitação na mistura conforme a reação vai acontecendo.

A Figura 9 ilustra os espectros no infravermelho por transformada de Fourier dos ligantes AF, CDP, KDP e MAF. Como pode ser observado, quando o número de onda é aproximadamente 1641 cm^{-1} corresponde à vibração da ligação angular da água (GU et al., 2022).

Além disso, os espectros encontrados apresentam bandas características do ácido fosfórico. As bandas 980 e 880 cm^{-1} , são típicas das ligações P–O e P–OH e se mostram presentes no espectro com algumas distorções. Já as outras duas bandas características do íon fosfato (PO_4^{3-}) são encontradas nos valores de aproximadamente 1160 e 485 cm^{-1} . Esses números de onda são correspondentes aos modos vibracionais de flexão, polarização, alongamento simétrico e dipolo (SOE, 2018).

Sendo assim, a partir dos resultados dos espectros no infravermelho por transformada de Fourier dos ligantes, pode-se afirmar que os íons PO_4^{3-} , indispensáveis para formação de CBPCs, estão presentes em todos os ligantes.

Figura 9 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para os ligantes H_3PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$



Fonte: Do Autor (2022).

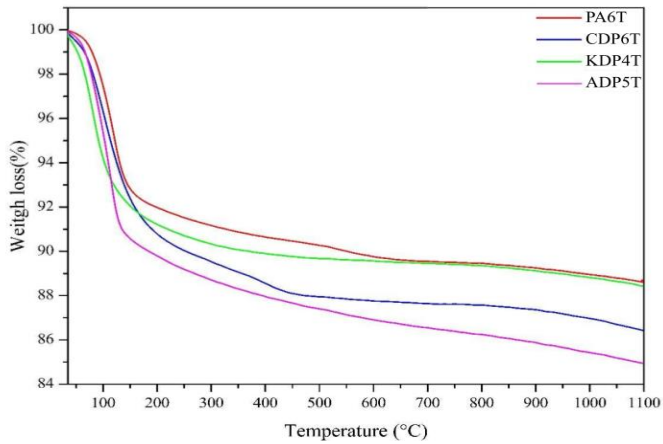
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CBPCs

5.2.1 Análise termogravimétrica

Análises térmicas (DTA–TG) foram realizadas com material na forma de pó, que foi moído após a cura. Como pode ser observado nas Figuras 10 e 11, as CBPCs apresentaram um comportamento semelhante nas curvas de DTA–TG. Um pico endotérmico ocorre na faixa entre 70 e 230 °C com uma perda de massa de 13,4% em média. Esse fenômeno é atribuído a perda de água da amostra. Sendo que entre 70 e 100 °C ocorre a perda da água absorvida, e as perdas de massa para a faixa de temperatura de 100 °C a 230 °C ocorrem devido aos teores de água fases metaestáveis ligadas a aluminofosfatos hidratados (MATHIVET et al., 2019).

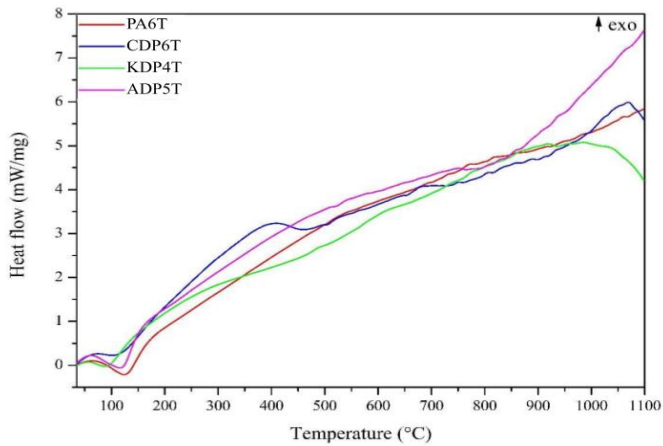
Na curva de TG, uma perda de massa contínua de aproximadamente 3% foi observada entre 230 °C e 800 °C que deve estar relacionado à desidroxilação dos grupos OH. Na ATD da formulação CDP6T é visto que um pico endotérmico bem definido em torno de 450 °C que deve estar relacionado à decomposição de hidróxido de cálcio.

Figura 10 – Análise termogravimétrica (TG) das CBPCs.



Fonte: Do Autor (2022).

Figura 11 – Análise térmica diferencial (DTA) das CBPCs.



Fonte: Do Autor (2022).

5.2.2 Análise da densidade, porosidade e absorção de água

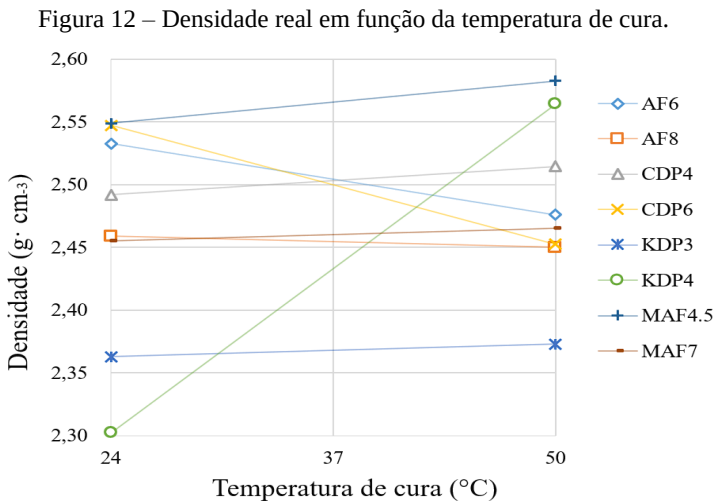
Características como tempo de pega, resistência à compressão, densidade e porosidade são fortemente dependentes da temperatura de cura. Para a grande maioria das formulações de CBPCs estudadas, o aumento da temperatura de cura faz com que o tempo de pega seja mais rápido e a resistência à compressão seja mais elevada. Entretanto, é de extrema importância que a água de ligação não seja perdida nesse processo. Para esse tipo de reação, deve-se ter ainda mais cuidado, pois a reação é exotérmica (BEWA et al., 2019).

A temperatura de cura desempenha um papel importante no tempo de pega, no desenvolvimento da resistência à compressão, microestrutura e distribuição de poros. À medida que a temperatura aumenta, qualquer formulação contendo metacaulim se ajusta muito mais rapidamente e desenvolve resistências à compressão mais altas (CAI et al., 2020).

Os valores das densidades reais obtidas a partir de picnometria a gás hélio são mostrados na Tabela 8. Pode-se observar que os valores das densidades reais aumentaram com o aumento da temperatura de cura para os ligantes MAF, KDP, mas isso não se repetiu para os ligantes CDP e ácido fosfórico.

Para uma observação mais clara do comportamento da densidade, a Figura 12 ilustra a densidade real em função da temperatura de cura. Nela pode-se observar que para a grande maioria das formulações houve aumento da densidade com o aumento da temperatura de cura, sendo que o aumento mais significativo foi para a formulação KDP4 que apresentou um acréscimo de 2,302 para 2,564 g·cm⁻³.

Esse aumento pode estar relacionado com a baixa quantidade de evaporação da água não ligada que implica a ligeira retração e tende a aproximar ainda mais as partículas da rede cristalina e, portanto, contribui para a densificação dos corpos de prova (BEWA et al., 2019).



Fonte: Do Autor (2022).

Avaliando a densidade real em função da concentração, um comportamento diferente pode ser observado, com o aumento da concentração, a densidade diminui em todas as formulações menos para o ligante KDP curado a 50 °C e para o CDP curado em temperatura ambiente.

Além da densidade real, a Tabela 8 lista os resultados dos testes de porosidade, absorção de água por ensaio de fervura. Esses

resultados ajudam a explicar o arranjo estrutural de cada formulação, permitindo a comparação das melhores formulações.

Tabela 8 – Densidade real média, porosidade média e absorção de água das CBPCs obtidas

	Densidade Real (g · cm⁻³)	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
AF6T	2,476 ± 0,005	19,33 ± 0,29	2,93 ± 0,02
AF6	2,533 ± 0,003	21,07 ± 0,09	3,35 ± 0,07
AF8T	2,450 ± 0,004	17,15 ± 0,06	2,87 ± 0,06
AF8	2,459 ± 0,008	17,60 ± 0,34	3,13 ± 0,06
CDP4T	2,515 ± 0,015	43,56 ± 0,53	15,31 ± 0,13
CDP4	2,492 ± 0,018	40,15 ± 0,60	15,60 ± 0,10
CDP6T	2,453 ± 0,019	32,52 ± 0,75	10,92 ± 0,12
CDP6	2,547 ± 0,021	35,37 ± 0,36	10,82 ± 0,09
KDP3T	2,373 ± 0,019	35,59 ± 0,26	9,54 ± 0,06
KDP3	2,363 ± 0,006	39,83 ± 0,24	12,11 ± 0,27
KDP4T	2,564 ± 0,009	35,76 ± 0,10	8,81 ± 0,15
KDP4	2,302 ± 0,008	33,98 ± 0,09	9,88 ± 0,09
MAF4.5T	2,583 ± 0,013	31,22 ± 0,52	4,43 ± 0,15
MAF4.5	2,549 ± 0,007	26,49 ± 0,13	4,75 ± 0,13
MAF7T	2,465 ± 0,013	20,34 ± 0,58	1,66 ± 0,05
MAF7	2,455 ± 0,013	14,78 ± 0,34	1,30 ± 0,16

Fonte: Do Autor (2022).

Os resultados expressados na Tabela 8 mostram que para todas as formulações, o aumento da concentração resultou em uma tendência ao decréscimo da absorção e da porosidade, isso se deve a compactação das amostras, diminuição da rede de vazios e também da reação de polimerização (TCHAKOUTÉ et al., 2017).

Segundo Wagh (2016) as cerâmicas exibem uma estrutura densa com $< 1\%$ de porosidade, mas a maioria dos cimentos Portland apresenta tipicamente uma porosidade de 15-20%. Sendo assim, esperava-se observar valores de porosidade entre cerâmicas e cimentos Portland. Porém, valores de até 83% de porosidade podem ser encontradas na literatura devido à variedade de composições e formulações (LE-PING et al., 2010).

No presente estudo, o ligante KDP apresentou os maiores valores de porosidade, com porosidade média de 37,90%, seguido por CDP, MAF, e AF com seus valores respectivos de 36,29, 23,21 e 18,79%. Esses valores elevados geralmente estão atrelados ao ar que fica aprisionado na formação da estrutura. A literatura relata que a remoção do ar aprisionado ajuda na formação de uma estrutura mais densa e menos porosa, aplicando pressões modestas de até 5 MPa (ROY, 1987).

Assim como na avaliação da porosidade, os materiais com formulações contendo CDP e KDP, apresentaram os valores mais elevados de absorção de água, com médias de 13,16 e 10,08%, respectivamente. Destacam-se as formulações contendo AF e MAF, que apresentaram valores mínimos de aproximadamente 3% de absorção de água em média.

5.2.3 Análise estatística da porosidade

A Tabela 9 lista os resultados com réplicas da variável resposta porosidade das CBPCs, obtidas a partir dos ligantes AF, CDP, KDP e MAF.

Tabela 9 – Valores de porosidade das CBPCs obtidas.

	CP1	CP2	CP3	média	desvio padrão
AF6T	19,01	19,53	19,47	19,33	0,29
AF6	21,15	21,10	20,96	21,07	0,09
AF8T	17,16	17,09	17,22	17,15	0,06
AF8	17,65	17,24	17,91	17,60	0,34
CDP4T	43,92	43,81	42,96	43,56	0,53
CDP4	40,14	40,75	39,55	40,15	0,60
CDP6T	31,79	33,29	32,50	32,52	0,75
CDP6	35,35	35,75	35,02	35,37	0,37
KDP3T	35,32	35,61	35,83	35,59	0,26
KDP3	39,82	39,59	40,07	39,83	0,24
KDP4T	35,85	35,77	35,66	35,76	0,10
KDP4	33,89	33,97	34,07	33,98	0,09
MAF4.5T	31,14	31,77	30,74	31,22	0,52
MAF4.5	26,34	26,59	26,52	26,49	0,13
MAF7T	19,69	20,55	20,79	20,34	0,58
MAF7	15,14	14,75	14,46	14,78	0,34

Fonte: Do Autor (2022).

A partir dos dados apresentados na Tabela 9, foi utilizado o software *Statistica®* para realizar a análise de variância ANOVA da variável resposta porosidade para cada ligante.

A Tabela 10 lista os valores da análise de variância da porosidade para o ligante AF.

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante AF).

R² = 0,9840; MQ Residual = 0,0613					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Concentração (mol·L⁻¹)	24,62	1	24,62	401,1	4,029·10⁻⁸
(2) Temperatura de cura (°C)	4,551	1	4,551	74,13	2,564·10⁻⁵
1 por 2	1,050	1	1,050	17,11	0,0033
Erro	0,4911	8	0,0613		
SQ Total	30,72	11			

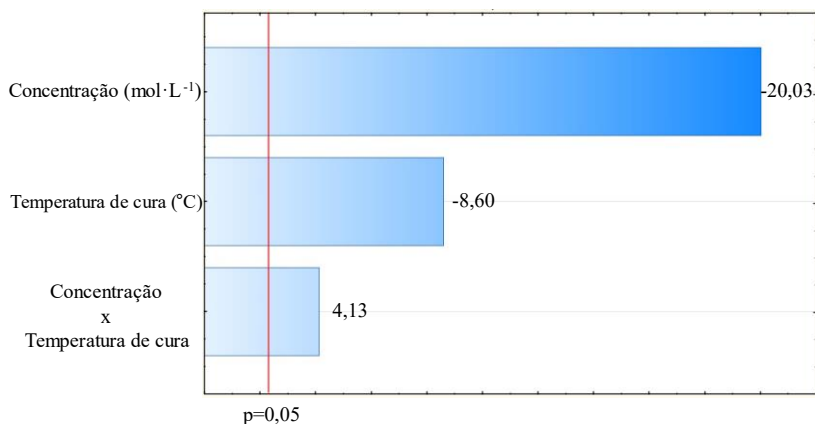
Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Sendo assim, o coeficiente de determinação R² para a ANOVA do ligante AF foi de 0,9840, mostrando que o modelo se ajusta muito bem aos dados obtidos. Na Tabela 10, pode ser observado que foram obtidos valores ínfimos para *p*, indicando um nível de confiabilidade extremamente alta para os intervalos de valores utilizados nos experimentos.

A Figura 13 ilustra a ferramenta diagrama de Pareto, onde o diagrama facilita a visualização de quais são os fatores mais significantes para o aumento da variável resposta porosidade.

Figura 13 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante AF).

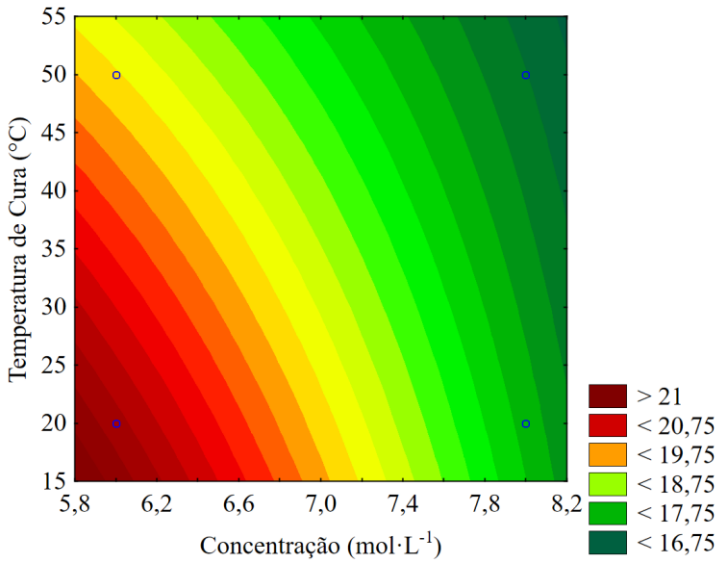


Fonte: Do Autor (2022).

Neste diagrama pode-se observar que o fator concentração é o mais significativo para diminuir a porosidade de CBPCs obtidas a partir do ligante AF, seguida por temperatura de cura e a interação entre os dois fatores.

A Figura 14 ilustra a superfície de resposta da interação entre concentração e temperatura de cura para o ligante AF, na qual pode auxiliar na obtenção de um possível ponto ótimo para aplicação do material.

Figura 14 – Superfície de resposta da porosidade (ligante AF).



Fonte: Do Autor (2022).

Na Figura 14, pode-se observar claramente que a porosidade diminui com o aumento da concentração do ligante e da temperatura de cura.

A Equação 16 descreve o comportamento da porosidade das CBPCs obtidas a partir do ligante AF, correlacionando as variáveis concentração (mol·L⁻¹) e temperatura de cura (°C) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$\varepsilon = 18,76 - 2,865C - 1,232T + 0,592CT \pm 0,071 \quad (16)$$

Onde,

ϵ : Porosidade (%);

C: Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

T: Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$);

Erro padrão: 0,071

A Tabela 11 elenca os valores da análise de variância da porosidade para o ligante CDP.

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante CDP).

$R^2 = 0,9859$; MQ Residual = 0,3906					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	193,52	1	193,52	495,4	$1,761\cdot 10^{-8}$
Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	0,4602	1	0,4602	1,178	0,3094
1 por 2	24,57	1	24,57	62,89	$4,702\cdot 10^{-5}$
Erro	3,1251	8	0,3906		
SQ Total	221,6	11			

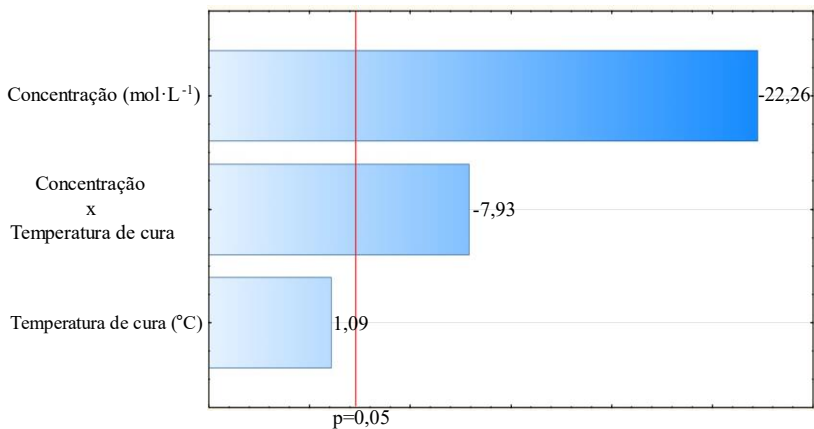
Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Sendo assim, pode-se observar que o modelo obtido se ajusta muito bem aos dados experimentais, demonstrando um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9859. Como pode ser observado na Tabela

11, foi obtido um valor ínfimo de p para o fator concentração e para interação entre os fatores concentração do ligante e temperatura de cura. Porém, para esse ligante, a temperatura de cura se mostrou pouco significativa para a alteração dos valores da variável resposta porosidade, como pode ser melhor observado no diagrama de Pareto ilustrado na Figura 15. Esse comportamento pode ter ocorrido devido aos altos valores de desvio padrão da porosidade para esse ligante.

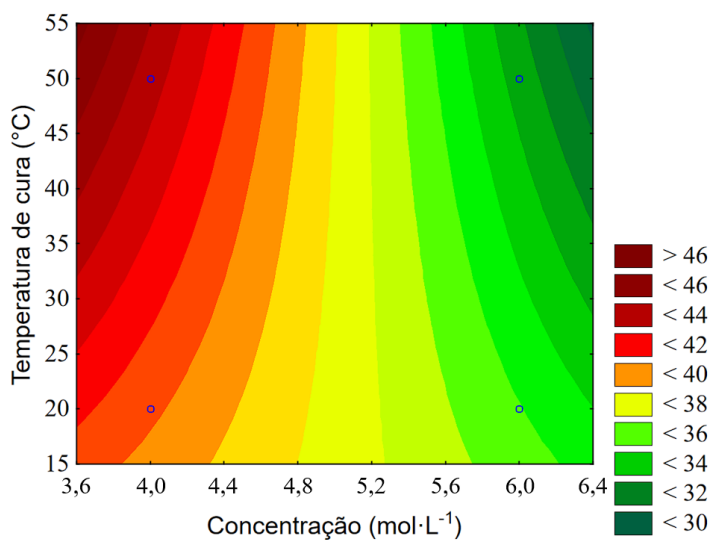
Figura 15 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante CDP).



Fonte: Do Autor (2022).

Para ajudar na obtenção de um possível ponto ótimo de porosidade para aplicação de CBPCs obtidas a partir do ligante CDP a Figura 16 ilustra a superfície de resposta da interação entre concentração do ligante e temperatura de cura.

Figura 16 – Superfície de resposta da porosidade (ligante CDP).



Fonte: Do Autor (2022).

Na Figura 16, pode-se observar que valores mínimos de porosidade são obtidos quando a concentração e temperatura de cura estão nos seus níveis máximos, e valores máximos de porosidade são obtidos quando a concentração do ligante é mínima e a temperatura de cura é máxima. Dito isso, fica evidente a importância da superfície de resposta para melhor visualizar pontos ótimos para aplicação do material.

A Equação 17 descreve o comportamento da porosidade das CBPCs obtidas a partir do ligante CDP, correlacionando as variáveis concentração (mol·L⁻¹) e temperatura de cura (°C) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$\varepsilon = 37,83 - 8,03C - 2,86CT \pm 0,18 \quad (17)$$

Onde

ε : Porosidade (%);

C: Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

T: Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$);

Erro padrão: 0,18.

A Tabela 12 lista os valores da análise de variância da porosidade para o ligante KDP.

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante KDP).

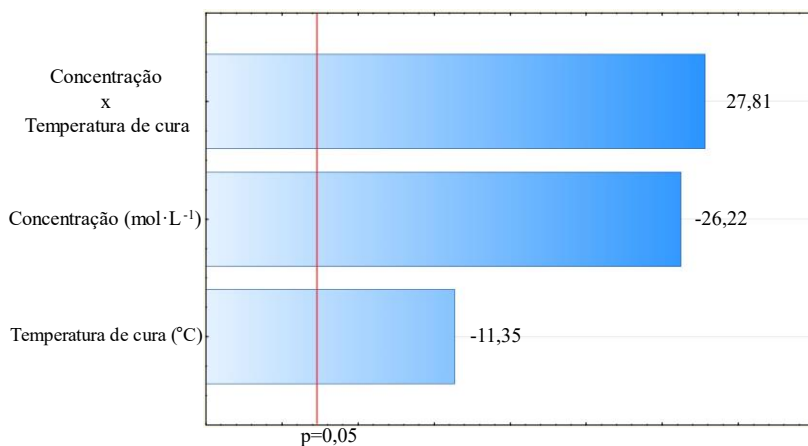
R² = 0,9950; MQ Residual = 0,0352					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	24,18	1	24,18	687,5	$4,812 \cdot 10^{-9}$
Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	4,531	1	4,531	128,8	$3,271 \cdot 10^{-6}$
1 por 2	27,20	1	27,20	773,4	$3,025 \cdot 10^{-9}$
Erro	0,2813	8	0,0352		
SQ Total	56,19	11			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Como pode ser observado, a ANOVA da porosidade para as CBPCs obtidas a partir do ligante KDP apresenta um R^2 de 0,9950, mostrando um ótimo ajuste com os dados experimentais obtidos. Além disso, é evidente que as duas variáveis independentes estudadas e a interação entre elas demonstraram um valor de p muito baixo, indicando uma alta confiabilidade e significância para o modelo obtido. A Figura 17 ilustra o diagrama de Pareto para a porosidade do ligante KDP.

Figura 17 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante KDP).

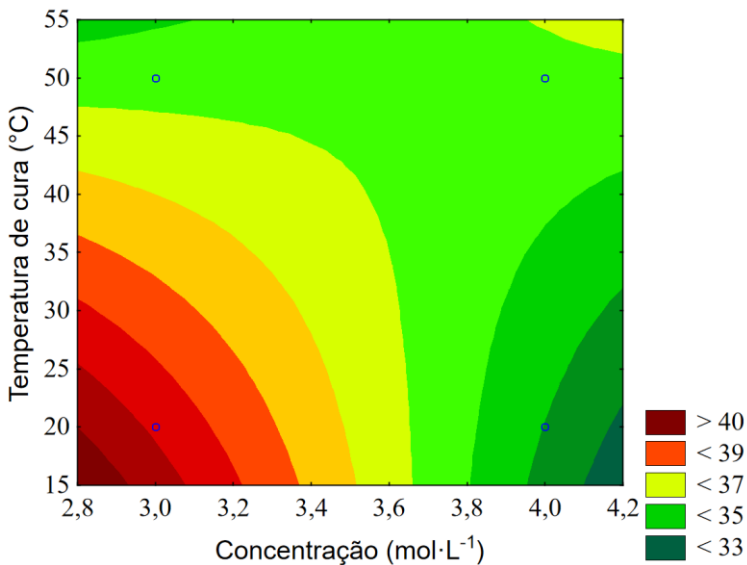


Fonte: Do Autor (2022).

Neste diagrama pode-se observar que a interação entre os fatores concentração e temperatura de cura foi mais significativa para a alteração da variável resposta porosidade seguido de perto pela variável concentração do ligante KDP.

A Figura 18 ilustra a superfície de resposta da interação entre concentração e temperatura de cura para o ligante KDP, na qual sua alta significância e confiabilidade, pode auxiliar na obtenção de um possível ponto ótimo para aplicação do material.

Figura 18 – Superfície de resposta da porosidade (ligante KDP).



Fonte: Do Autor (2022).

Desta superfície de resposta obtida, pode-se observar que quando os valores de concentração e temperatura de cura são mínimos, a porosidade do material apresenta seus valores mais elevados. Porém, quando há um aumento extrapolado da concentração e temperatura de cura, há uma tendência também ao aumento da porosidade. Sendo assim,

como a moldabilidade das CBPCs obtidas a partir do ligante KDP fica estrita a uma faixa pequena de concentração, essa superfície de resposta se mostra muito importante para obtenção de um ponto ótimo, assim como para o caso do ligante CDP.

A Equação 18 descreve o comportamento da porosidade das CBPCs obtidas a partir do ligante KDP, correlacionando as variáveis concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$\varepsilon = 36,28 - 2,839C - 1,223T - 3,011CT \pm 0,054 \quad (18)$$

Onde

ε : Porosidade (%);

C: Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

T: Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$);

Erro padrão: 0,054.

A Tabela 13 lista os valores da análise de variância da porosidade para o ligante MAF.

Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) da porosidade (ligante MAF).

R² = 0,9968; MQ Residual = 0,1843					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	382,2	1	382,2	2073	5,975·10⁻¹¹

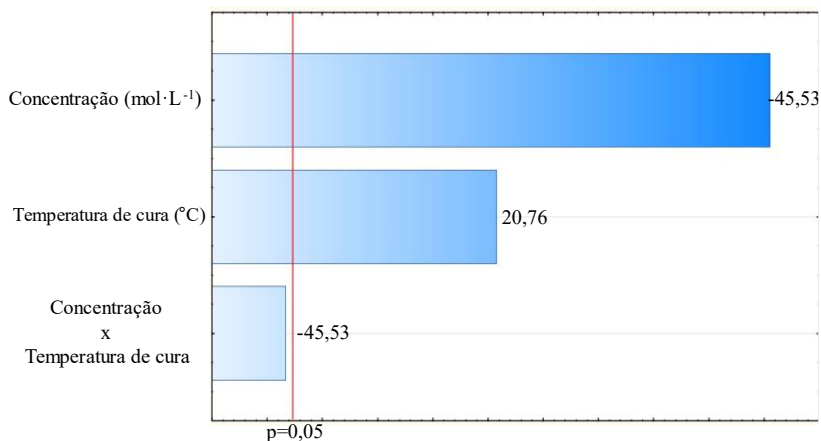
Temperatura de cura (°C)	79,46	1	79,46	451,1	$3,034 \cdot 10^{-8}$
1 por 2	0,5125	1	0,5125	2,780	0,1339
Erro	1,474	8	0,1843		
SQ Total	463,6	11			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Sendo assim, pode-se observar que o modelo obtido se ajusta muito bem aos dados experimentais, demonstrando um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9859. Como pode ser observado na Tabela 13, foi obtido um valor ínfimo de p para os fatores concentração do ligante e temperatura de cura. Porém, para esse ligante, a interação entre as variáveis independentes se mostrou pouco significativa para a alteração dos valores da variável resposta porosidade, como pode ser melhor observado no diagrama de Pareto ilustrado na Figura 19.

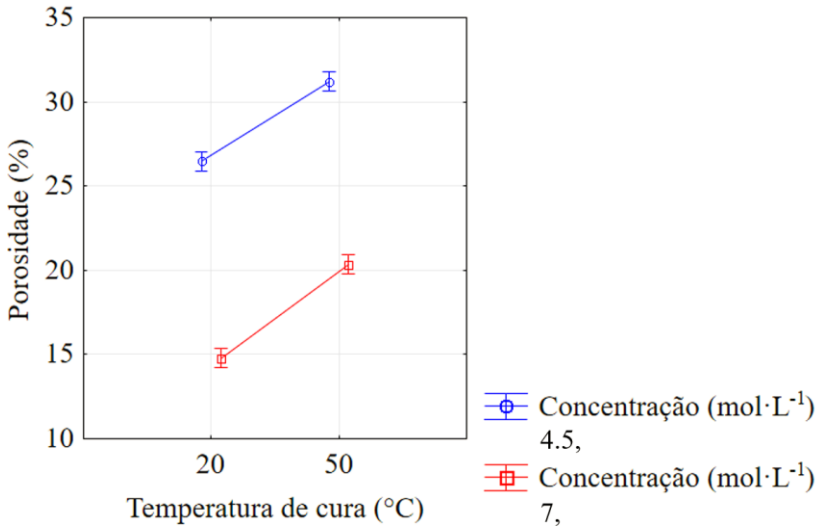
Figura 19 – Diagrama de Pareto da porosidade (ligante MAF).



Fonte: Do Autor (2022).

Como a interação não foi significativa, a superfície de resposta obtida pode não descrever com exatidão o real comportamento da interação entre concentração do ligante e temperatura de cura. Sendo assim, a Figura 20 ilustra o gráfico das médias da porosidade em função da concentração do ligante MAF e da temperatura de cura. Nesta figura é possível observar a diferença de atuação das duas variáveis na porosidade, onde a porosidade diminui com o aumento da concentração e aumenta com o aumento da temperatura de cura.

Figura 20 – Gráfico das médias para a porosidade em função da concentração do ligante MAF e da temperatura de cura.



Fonte: Do Autor (2022).

A Equação 19 descreve o comportamento da porosidade das CBPCs obtidas a partir do ligante MAF, correlacionando as variáveis concentração (mol·L⁻¹) e temperatura de cura (°C) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$\varepsilon = 23,21 - 11,29C + 5,147T \pm 0,124 \quad (19)$$

Onde

ε : Porosidade (%);

C: Concentração (mol·L⁻¹);

T: Temperatura de cura (°C);

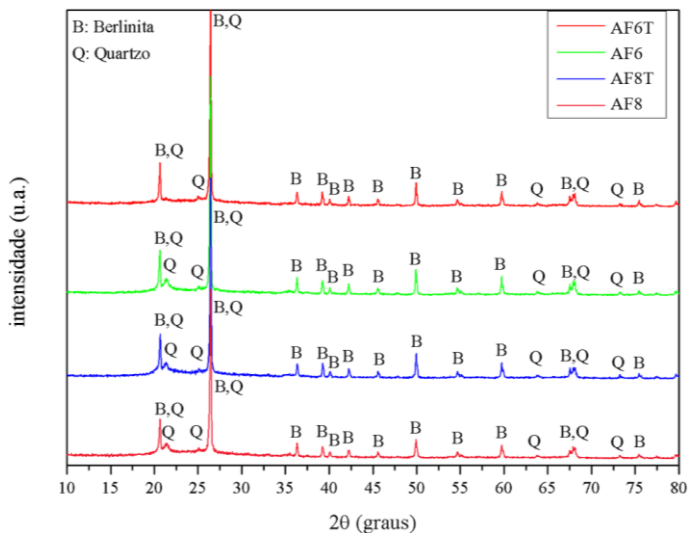
Erro padrão: 0,124.

Sendo assim, apesar da concentração do ligante ser o fator mais significativo para todas as CBPCs obtidas, apenas os ligantes AF e MAF permitem ser trabalhados em diferentes concentrações, pois estes possuem menor viscosidade, na qual uma boa moldabilidade pode ser obtida mesmo com valores elevados de concentração.

5.2.4 Análise da estrutura cristalina

A Figura 21 ilustra os padrões de DRX das CBPCs formadas a partir do ligante ácido fosfórico (AF). Nesta figura, pode-se observar picos característicos de AlPO_4 (ICDD: 01-070-4689) e SiO_2 (ICDD: 01-080-2146). Os picos mais intensos característicos da berlinita aparecem em $20,8^\circ(2\theta)$ e $26,42^\circ(2\theta)$. Já para o quartzo, sistemas cristalinos hexagonal e cúbico foram identificados, com picos intensos em $20,50^\circ$ e $25,96^\circ(2\theta)$ para o sistema hexagonal e $21,46^\circ(2\theta)$ para o sistema cúbico.

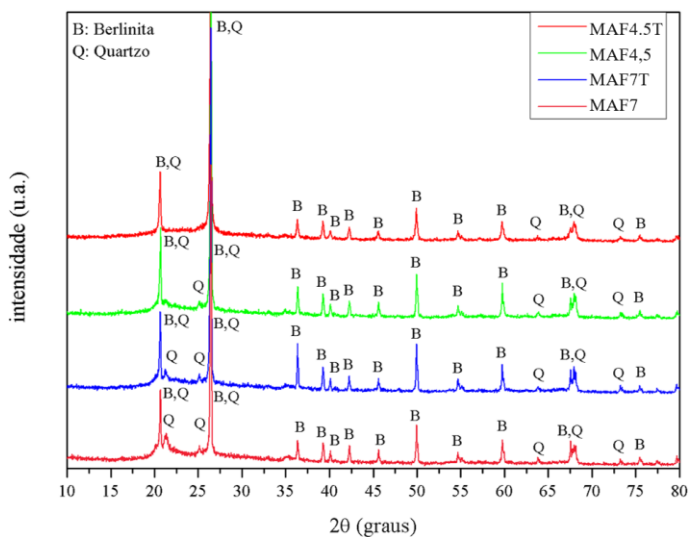
Figura 21 – Difratogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante AF.



Fonte: Do Autor (2022).

Os difratogramas das CBPCs obtidas a partir do ligante MAF podem ser observados na Figura 22. Assim como para as CBPCs obtidas a partir do ligante AF, foram encontrados picos característicos de AlPO_4 (ICDD: 01-070-4689) e SiO_2 (ICDD: 01-080-2146). Apesar de as fases encontradas corresponderem aos resultados encontrados na literatura, os difratogramas obtidos por Mathivet et al., (2019) demonstraram ser mais amorfos, com poucos picos para as amostras sem nenhum tratamento térmico e curadas em temperatura ambiente.

Figura 22 – Difratogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante MAF.

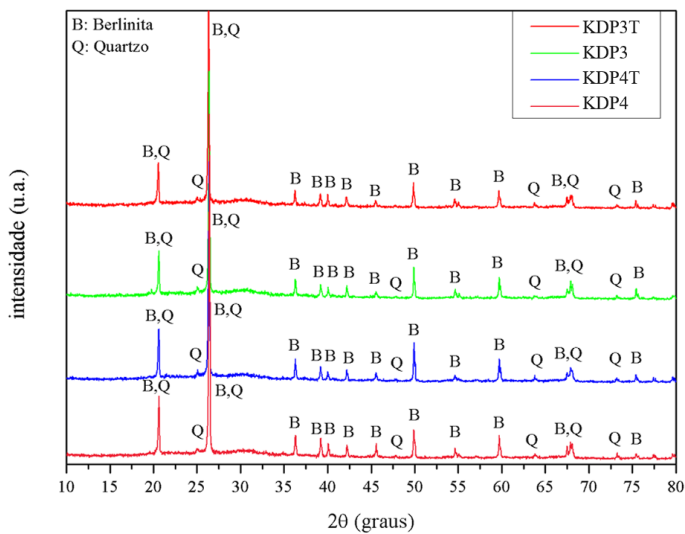


Fonte: Do Autor (2022).

Além disso, os difratogramas dos ligantes AF e MAF obtidas demonstraram ser muito similares aos obtidos por Bewa et al., (2020), com picos intensos característicos de um material mais cristalino.

A Figura 23 ilustra os padrões de DRX para as amostras de CBPCs obtidas a partir do ligante KDP. Nela pode-se observar picos característicos de AlPO_4 (ICDD: 01-070-4689) e SiO_2 (ICDD: 01-080-2146) como observado para os ligantes AF e MAF.

Figura 23 – Difratogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante KDP.

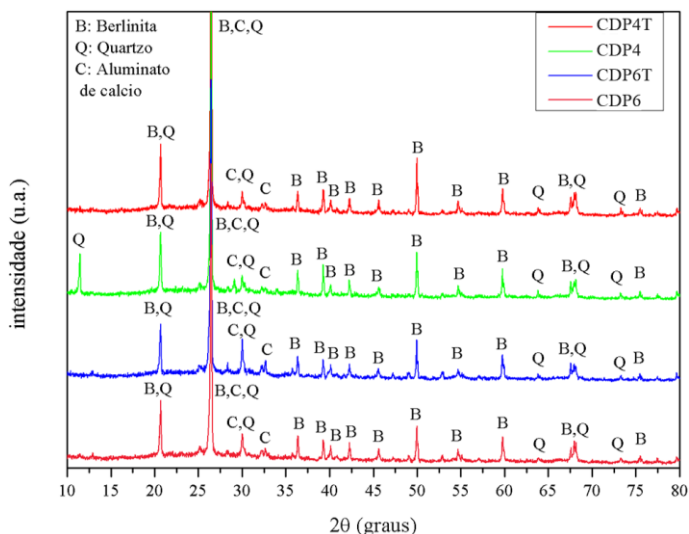


Fonte: Do Autor (2022).

Os difratogramas das CBPCs obtidas a partir do ligante CDP podem ser observados na Figura 24. Nela pode-se observar picos característicos de AlPO_4 (ICDD: 01-070-4689) e SiO_2 (ICDD: 01-080-2146) como observado para os ligantes AF, MAF e KDP. Mas houve o

aparecimento de novos picos em 30,06 e 33,25°(2θ) que são característicos de CaAl_2O_4 (ICDD: 00-034-0440).

Figura 24 – Difratogramas para as CBPCs obtidas a partir do ligante MAF.



Fonte: Do Autor (2022).

Em síntese, foram identificadas a presença de Quartzo (Q), Berlinita (B) para todos os ligantes utilizados. Segundo Tchakouté et al., (2017) as fases berlinita e quartzo são comumente encontradas nos padrões de DRX de CBPCs à base de ligantes fosfáticos, que acabam se formando durante o processo de geopolimerização.

Segundo Wagh (2016), essas fases cristalinas são formadas muito rapidamente em temperatura ambiente logo no começo do processo de geopolimerização. Além disso, pode-se perceber que o quartzo, presente inicialmente no metacaulim, se mantém durante todo o processo.

5.2.5 Resistência à compressão

Todos os corpos de prova foram preparados utilizando a razão de 0,8 proposta por Tchakouté et al. (2017), logo, o que foi observado para os ligantes CDP e KDP foi uma estreita faixa de moldabilidade ou seja, para valores de concentração do ligante fora da faixa utilizada nesse trabalho, a mistura se mostra muito espessa ou muito líquida. Já para os ligantes ácido fosfórico e MAF, a concentração pode ser melhor trabalhada, mostrando uma vantagem em relação aos ligantes CDP e KDP. Os valores obtidos dos testes de resistência à compressão para os corpos de prova estão representados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resistências à compressão medidas em 28 dias de cura.

	CP1	CP2	CP3	média	desvio padrão
AF6T	17,96	21,66	19,82	19,81	1,85
AF6	18,91	16,39	26,32	20,54	5,16
AF8T	12,85	8,39	3,78	8,34	4,54
AF8	8,13	8,38	7,58	8,03	0,40
CDP4T	6,9	3,58	3,43	4,64	1,96
CDP4	6,9	3,42	4,41	4,91	1,79
CDP6T	12,01	11,89	8,72	10,87	1,87
CDP6	13,06	11,75	11,93	12,25	0,71
KDP3T	3,35	2,78	2,79	2,97	0,33
KDP3	1,86	1,92	1,82	1,87	0,05
KDP4T	4,03	4,07	3,78	3,96	0,16
KDP4	2,75	2,54	2,41	2,57	0,17
MAF4.5T	38,01	32,08	24,2	31,43	6,93

MAF4.5	43,92	20,73	30,08	31,58	11,67
MAF7T	61,43	32,01	26,84	40,09	18,66
MAF7	42,81	33,29	28,55	34,88	7,26

Fonte: Do Autor (2022).

5.2.6 Análise estatística da resistência a compressão

A partir dos dados apresentados na Tabela 14, foi utilizado o software *Statistica®* para realizar a análise de variância ANOVA da variável resposta resistência a compressão para cada ligante.

A Tabela 15 lista os valores da análise de variância da resistência à compressão para o ligante AF.

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante AF).

R² = 0,8097; MQ Residual = 12,70					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Concentração (mol·L⁻¹)	431,4	1	431,4	33,96	3,92·10⁻⁴
(2) Temperatura de cura (°C)	0,1302	1	0,1302	0,01025	0,9218
1 por 2	0,8060	1	0,8060	0,6346	0,8074
Erro	101,6	8	12,70		
SQ Total	533,9	11			

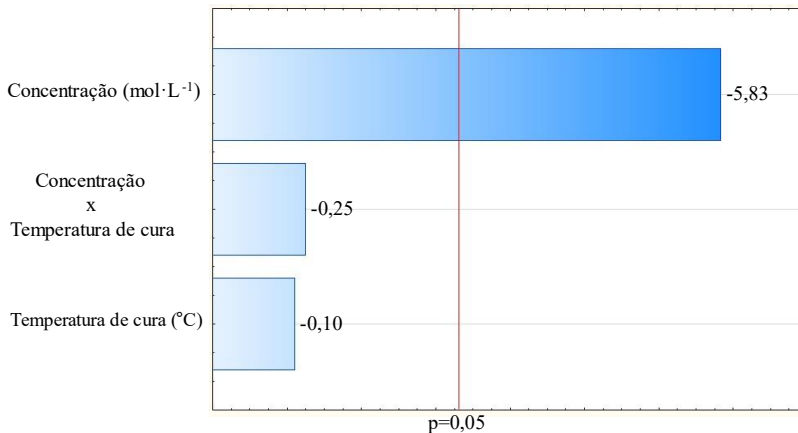
Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Sendo assim, o coeficiente de determinação R^2 para a ANOVA do ligante AF foi de 0,8097, mostrando que o modelo consegue descrever a influência dos fatores estudados na variável resposta. Na Tabela 15, pode ser observado que foi obtido um valor ínfimo de p para o fator concentração, indicando um alto nível de confiabilidade para os intervalos de valores utilizados nos experimentos. Porém para o fator temperatura de cura e a interação entre os dois fatores, o valor de p foi extremamente elevado, mostrando baixa confiabilidade do resultado obtido.

A Figura 25 ilustra a ferramenta diagrama de Pareto, onde o diagrama facilita a visualização do comportamento da significância de cada fator.

Figura 25 – Diagrama de Pareto da resistência a compressão (ligante AF).

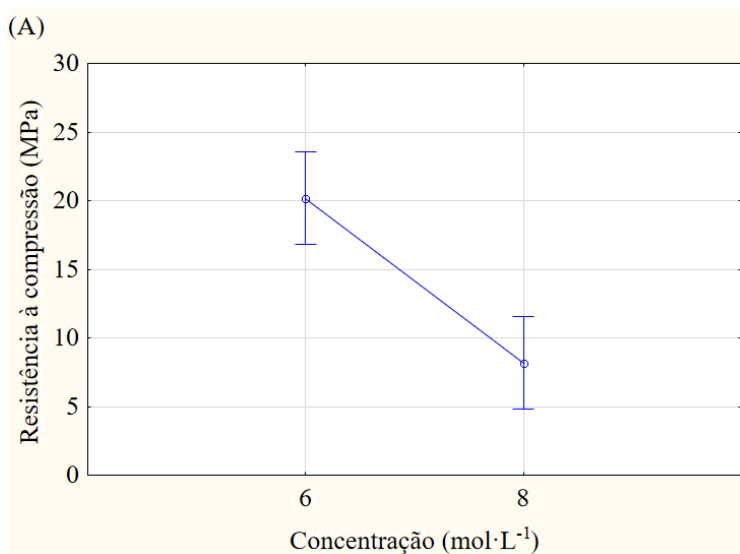


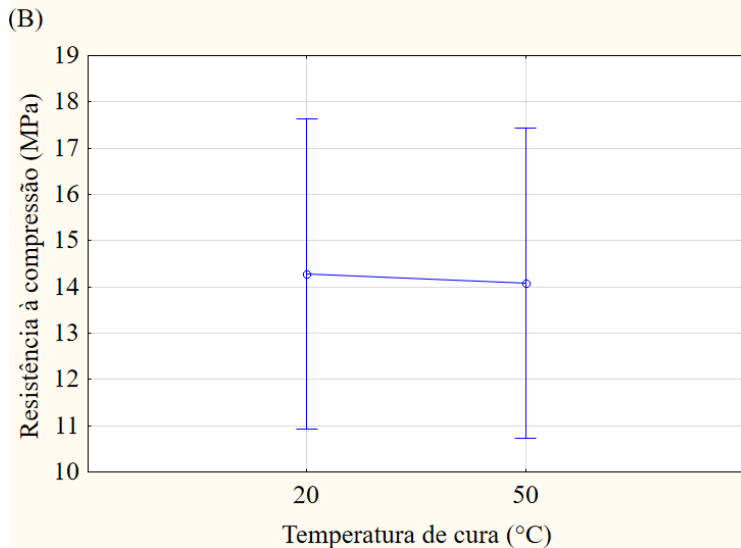
Fonte: Do Autor (2022).

Neste diagrama pode-se observar que o fator concentração do ligante AF é o único fator significativo para diminuir a resistência a compressão das CBPCs.

Como a interação não foi significativa, a superfície de resposta obtida pode não descrever com exatidão o real comportamento da interação entre concentração do ligante e temperatura de cura. Sendo assim, a Figura 26 ilustra o gráfico das médias para resistência a compressão em função da concentração do ligante AF (A) e em função da temperatura de cura (B).

Figura 26 – Gráfico das médias para a resistência à compressão em função da concentração (A) e temperatura de cura (B) (ligante AF).





Fonte: Do Autor (2022).

Na Figura 26, é possível confirmar que a resistência a compressão diminui com o aumento da concentração e da temperatura de cura. Outra observação que pode ser feita, é que o desvio padrão é maior para o caso da variável temperatura de cura, evidenciando a influência deste na confiabilidade do modelo. Além disso, fica evidente também nesta figura a maior significância do fator concentração em relação a temperatura de cura para alteração dos valores de resistência à compressão.

A Equação 20 descreve o comportamento da resistência a compressão das CBPCs obtidas a partir do ligante AF, correlacionando as variáveis concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$R = 14,18 - 11,99C \pm 1,03 \quad (20)$$

Onde

R : Resistência a compressão (MPa);

C : Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

T : Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$);

Erro padrão: 1,03.

A Tabela 16 lista os valores da análise de variância da resistência à compressão para o ligante CDP.

Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante CDP).

$R^2 = 0,8646$; MQ Residual = 2,762					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	138,1	1	138,1	50,02	$1,047 \cdot 10^{-4}$
(2) Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	2,033	1	2,033	0,7363	0,4158
1 por 2	0,9075	1	0,9075	0,3286	0,5823
Erro	22,10	8	2,762		
SQ Total	163,2	11			

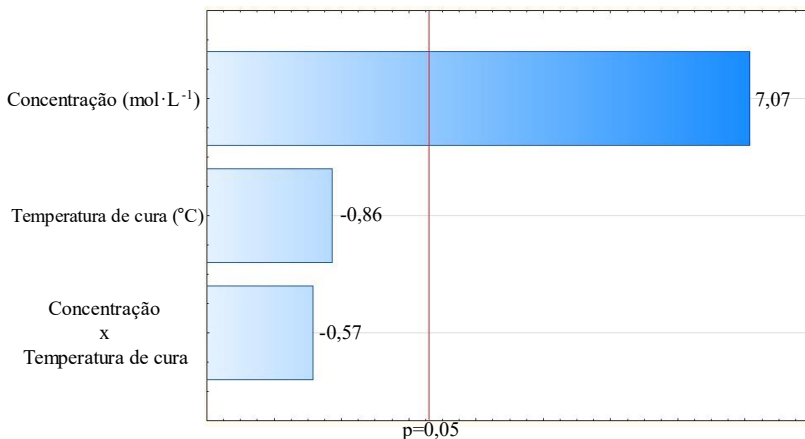
Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Sendo assim, o coeficiente de determinação R^2 para a ANOVA do ligante CDP foi de 0,8646, mostrando que o modelo consegue descrever a influência dos fatores estudados na variável resposta. Na Tabela 16, pode ser observado que foi obtido um valor ínfimo de p para o fator concentração, indicando um alto nível de confiabilidade. Porém para o fator temperatura de cura e a interação entre os dois fatores, o valor de p foi elevado, mostrando baixa confiabilidade do resultado obtido.

A Figura 27 ilustra a ferramenta diagrama de Pareto, onde o diagrama facilita a visualização do comportamento da significância de cada fator estudado.

Figura 27 – Diagrama de Pareto da resistência a compressão (ligante CDP).

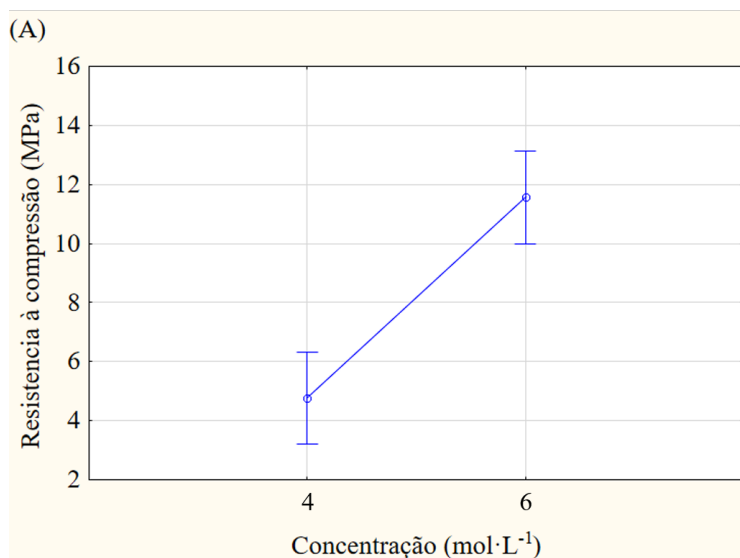


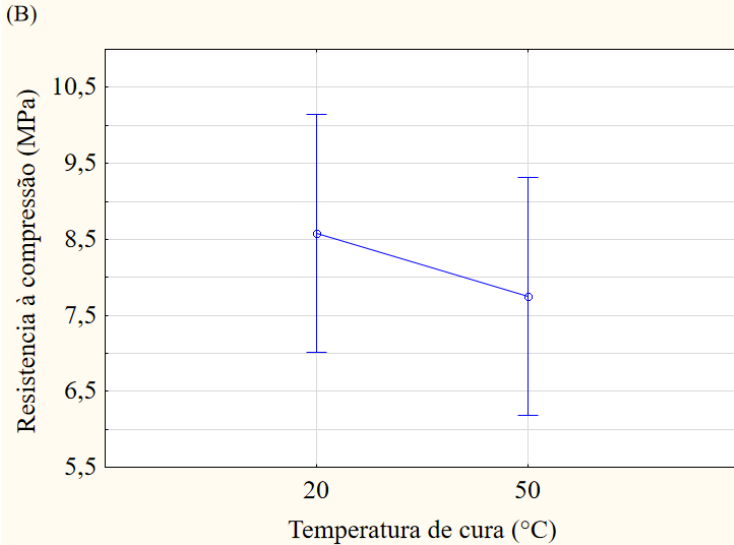
Fonte: Do Autor (2022).

Neste diagrama pode-se observar que o fator concentração do ligante CDP é o único fator significativo para aumentar a resistência a compressão das CBPCs.

Como a interação não foi significativa, a análise estatística procede com a Figura 28 que ilustra o gráfico das médias para resistência a compressão em função da concentração do ligante CDP (A) e em função da temperatura de cura (B).

Figura 28 – Gráfico das médias para a resistência à compressão em função da concentração (A) e temperatura de cura (B) (ligante CDP).





Fonte: Do Autor (2022).

Na Figura 28 é possível confirmar que a resistência a compressão aumenta com o aumento da concentração do ligante. Outra observação que pode ser feita, é que o desvio padrão é maior para o caso da variável temperatura de cura. Além disso, fica evidente também nesta figura a maior significância do fator concentração em relação a temperatura de cura para alteração dos valores de resistência à compressão.

A Equação 21 descreve o comportamento da resistência a compressão das CBPCs obtidas a partir do ligante CDP, correlacionando as variáveis concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$R = 8,167 + 6,787C \pm 0,480 \quad (21)$$

Onde

R : Resistência a compressão (MPa);

C : Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

T : Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$);

Erro padrão: 0,480.

A Tabela 17 lista os valores da análise de variância da resistência à compressão para o ligante KDP.

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante KDP).

$R^2 = 0,9548$; MQ Residual = 0,0408					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2,134	1	2,134	523270	$8,946 \cdot 10^{-5}$
(2) Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	4,688	1	4,688	115,0	$5,033 \cdot 10^{-6}$
1 por 2	0,0616	1	0,0616	1,511	0,2538
Erro	0,3262	8	0,0408		
SQ Total	7,209	11			

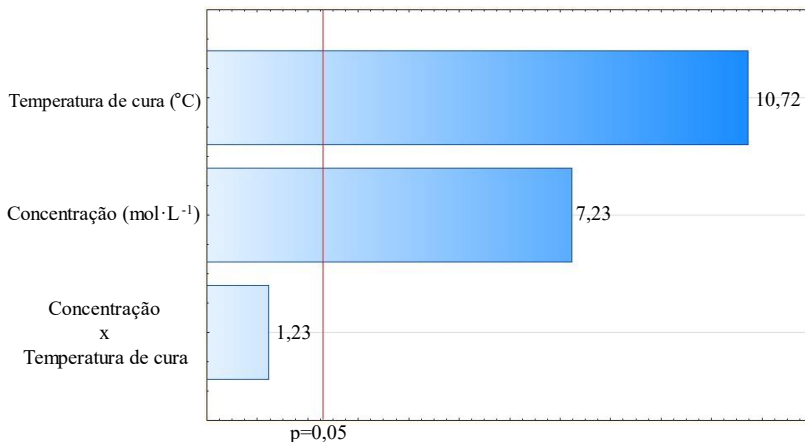
Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Sendo assim, o coeficiente de determinação R^2 para a ANOVA do ligante KDP foi de 0,9548, mostrando que o modelo consegue descrever muito bem a influência dos fatores estudados na variável resposta. Na Tabela 17, pode ser observado que foi obtido um valor ínfimo de p para os fatores concentração do ligante KDP e temperatura de cura, indicando um alto nível de confiabilidade. Porém para a interação entre os dois fatores, o valor de p foi elevado, mostrando baixa confiabilidade do resultado obtido.

A Figura 29 ilustra a ferramenta diagrama de Pareto, onde o diagrama facilita a visualização do comportamento da significância de cada fator estudado.

Figura 29 – Diagrama de Pareto da resistência a compressão (ligante KDP).

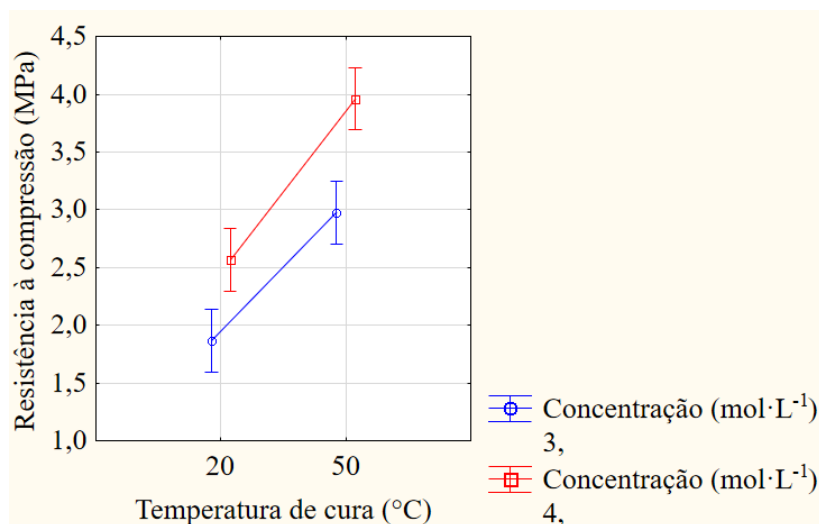


Fonte: Do Autor (2022).

Neste diagrama é possível observar que os fatores concentração do ligante KDP e temperatura de cura são muito significantes para aumentar a resistência a compressão das CBPCs.

Como a interação entre os fatores concentração do ligante e temperatura de cura não foi significativa, a análise estatística continua com a Figura 30 que ilustra o gráfico das médias para resistência a compressão em função da concentração do ligante KDP e da temperatura de cura.

Figura 30 – Gráfico das médias para a resistência à compressão em função da concentração e temperatura de cura (ligante KDP).



Fonte: Do Autor (2022).

Na Figura 30 é possível confirmar que a resistência a compressão aumenta com o aumento da temperatura de cura e da concentração do ligante.

A Equação 22 descreve o comportamento da resistência a compressão das CBPCs obtidas a partir do ligante KDP, correlacionando as variáveis concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$) e suas interações. Essa equação pode ser adotada apenas para os limites estabelecidos no planejamento experimental.

$$R = 2,842 + 0,843C + 1,250T \pm 0,058 \quad (22)$$

Onde

R : Resistência a compressão (MPa);

C : Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

T : Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$);

Erro padrão: 0,058.

A Tabela 18 lista os valores da análise de variância da resistência à compressão para o ligante MAF.

Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) da resistência a compressão (ligante MAF).

$R^2 = 0,1124$; MQ Residual = 146,2					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	107,5	1	107,5	0,7348	0,4163

(2) Temperatura de cura (°C)	19,23	1	19,23	0,1315	0,7263
1 por 2	21,52	1	21,52	0,1472	0,7113
Erro	1170	8	146,2		
SQ Total	1318	11			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade.

Fonte: Do Autor (2022).

Como pode ser observado na Tabela 18, além do valor de R^2 de 0,1124, a anova demonstrou valores de p muito elevados para todos os fatores e interações, ou seja, ínfima confiabilidade. Isso pode ter ocorrido devido ao desvio padrão ser muito elevado, variando entre 6,93 e 18,63 MPa. Sendo assim, não é possível realizar uma análise de variância (ANOVA) para esse ligante em relação a variável resposta resistência a compressão.

Foi observado nessa análise estatística dos ligantes que de modo geral, assim como para a densidade, a temperatura de cura aumentou os valores de resistência à compressão. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos por Bewa et al., (2019) que também utilizaram uma temperatura de cura de 50 °C.

Segundo Bewa et al., (2020) as CBPCs curadas a temperatura ambiente tem um aumento exponencial da resistência à compressão de 4,8 para 20,7 Mpa entre o 10 e 15º dia de cura. Isso mostra uma desvantagem das CBPCs em relação ao cimento Portland comum, que apresentam altos valores de resistência a compressão logo nos primeiros dias de cura.

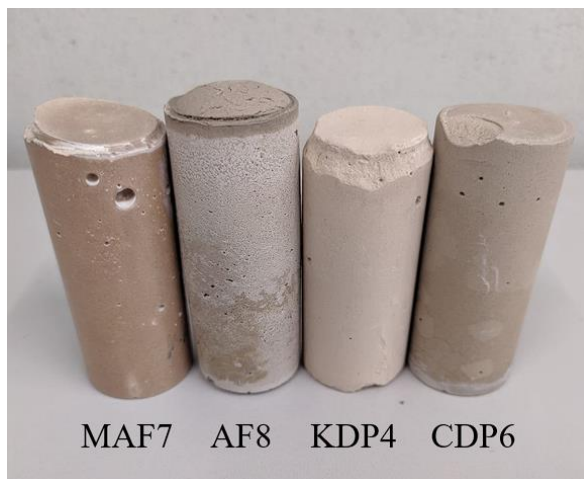
Além disso, o aumento da concentração gerou um aumento na resistência a compressão para a maioria dos ligantes, diminuindo apenas para o caso do ácido fosfórico, resultado esperado se comparado com os resultados obtidos por Tchakouté et al. (2017), que obtiveram uma curva não linear da resistência a compressão em função da concentração do ácido fosfórico, onde a resistência a compressão acaba diminuindo em concentrações elevadas de ácido fosfórico.

Também foi observado maior resistência nas formulações com MAF em relação ao AF, o alumínio solúvel na forma do ligante MAF contribuiu para aumentar em torno de 30% a resistência mecânica. Isso significa que a presença de alumínio dissolvido pode induzir a maior formação de fase ligante, aumentando a resistência mecânica.

5.2.7 Análise da microestrutura

Após os 28 dias de cura, as amostras MAF7, AF8, KDP4 e CDP4 (Figura 31) foram enviadas para o SENAI – Criciúma para análise de MEV.

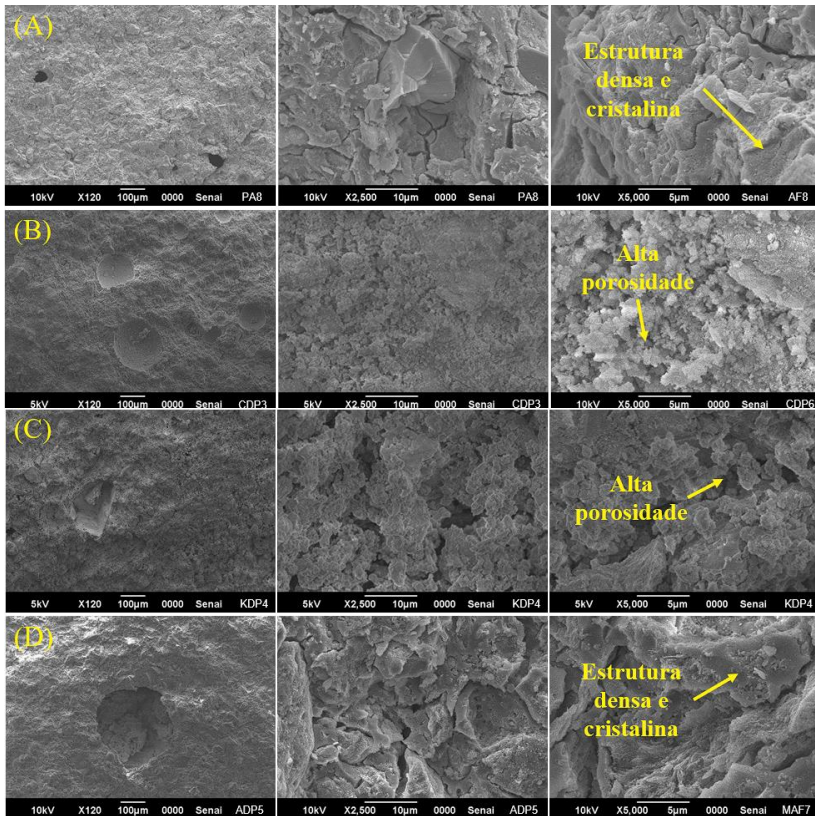
Figura 31 – Corpos de prova MAF7, AF8, KDP4 e CDP6 após 28 dias.



Fonte: Do Autor (2022).

A análise microestrutural por microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada na superfície de fratura para as amostras AF8, CDP3, KDP4 e MAF5, como pode ser observada na Figura 32.

Figura 32 – Imagens de MEV para as CBPCs AF8, CDP3, KDP4 e MAF5.



Fonte: Do Autor (2022).

Para todas as amostras, na ampliação de 120 X pode-se observar uma microestrutura mais homogênea, com alta conectividade entre as estruturas. Alguns poros maiores podem ser encontrados, com tamanhos variando entre 20 a 200 µm.

Com ampliação de 2500 e 5000 X, características parecidas entre as microestruturas de AF8 e MAF5 podem ser observadas, na qual

apresentam uma estrutura mais densa e cristalina, com menor porosidade se relacionadas com as microestruturas de CDP3 e KDP4, que possuem grande quantidade de microporos, com tamanhos inferiores a 5 μm e estrutura mais amorfa.

A densificação observada nas imagens da microestrutura corroboram com os resultados de resistência a compressão, densidade e porosidade. Nas quais as CBPCs obtidas a partir dos ligantes AF e MAF, apresentaram menor porosidade, maior densidade e maior resistência a compressão se comparadas aos corpos de prova obtidos a partir dos ligantes CDP e KDP.

De acordo com Tchakouté et al. (2017), a baixa conectividade e alta porosidade das amostras de CPBCs pode estar relacionado a presença de metacaulim não reagido e grande quantidade de água livre. Além disso, a alta densificação pode estar relacionada a formação de berlinita (AlPO_4), onde a presença dessa fase cristalina pode aumentar a resistência à compressão do corpo de prova.

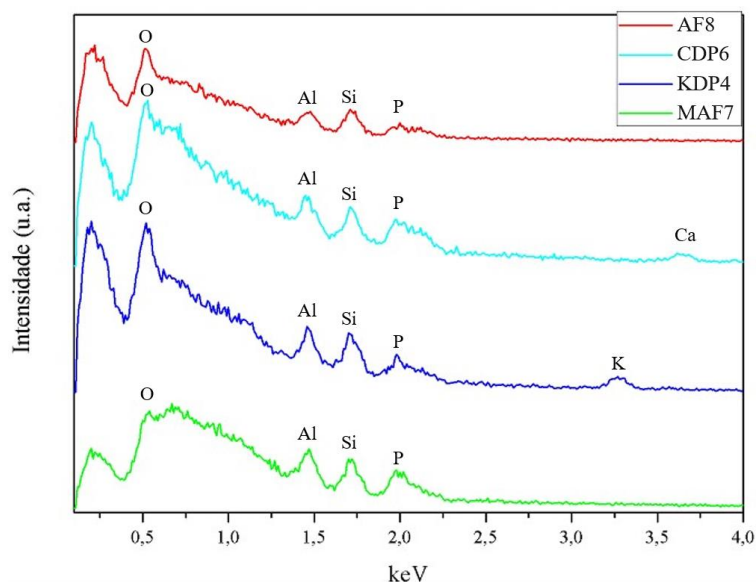
Já a alta porosidade e fases amorfas observadas nas amostras de CDP3 e KDP4 podem estar relacionados ao excesso de quartzo proveniente do metacaulim que não se ligou quimicamente (GAO et al., 2020).

Sendo assim, as amostras foram caracterizadas também por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), que consiste em uma técnica analítica geralmente utilizada em conjunto com MEV, permitindo a caracterização elementar de materiais, na qual uma amostra excitada por uma fonte de energia (como o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico) dissipa parte da energia absorvida ejetando um

elétron de uma camada eletrônica. Um elétron da camada externa de energia mais alta então preenche seu lugar, liberando a diferença de energia como um raio-X que possui um espectro característico baseado em seu átomo de origem. Isso permite a análise composicional de um determinado volume de amostra que foi excitado pela fonte de energia. A posição dos picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração do elemento (REAZ, 2020).

Os espectros de EDS obtidos para as amostras AF8, CDP3, KDP4 e MAF5 estão ilustrados na Figura 33. Nela, pode-se observar que os elementos presentes estão de acordo com os resultados obtidos a partir da análise de DRX, onde os picos característicos dos elementos oxigênio, alumínio e silício proveniente do metacaulim podem ser encontrados, assim como os picos de fósforo proveniente dos ligantes ácido fosfórico e mono alumínio fosfato (MAF). Além disso, também foram identificados picos menos intensos, característicos dos elementos cálcio e potássio. Estes elementos são provenientes dos ligantes dihidrogenofosfato de cálcio (CDP) e de potássio (KDP).

Figura 33 – Espectros de EDS obtidas a partir de imagens de MEV das CBPCs estudadas.

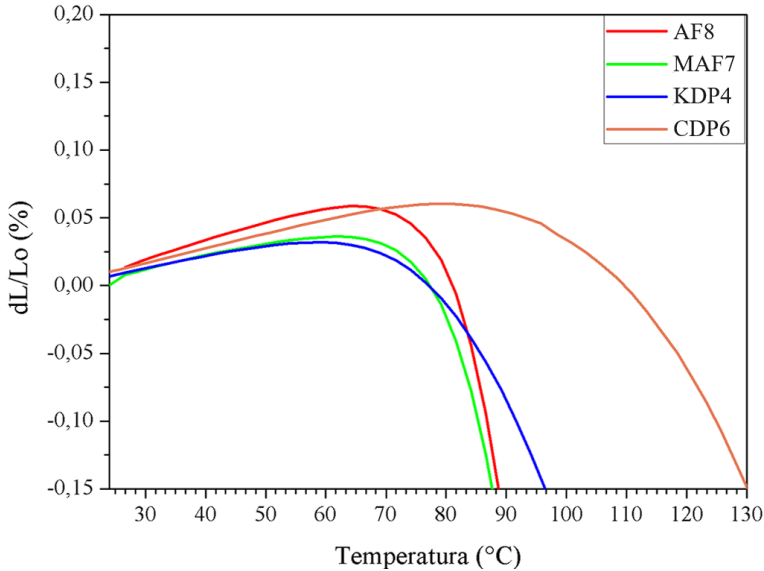


Fonte: Do Autor (2022).

5.2.8 Dilatometria

A análise de dilatométrica do material foi realizada para as amostras após a análise microestrutural por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS acoplado e os resultados são apresentados no gráfico da Figura 34.

Figura 34 – Análise de dilatométrica das amostras de CBPCs AF8, CDP6, KDP4 e MAF7.



Fonte: Do Autor (2022).

Como pode ser observado, todas as amostras analisadas expressaram um comportamento muito parecido, na qual uma dilatação positiva ocorre com o aumento da temperatura ambiente até aproximadamente 70 °C. A partir da temperatura de 70°C, as amostras começam a retrain. Essa retração está de acordo com o fenômeno endotérmico observado na análise termogravimétrica, que é atribuído a perda de água absorvida nas CBPCs. Bu et al. (2017) também observaram uma retração por desidratação ao estudarem o comportamento de expansão/contração térmica de um cimento de poço de petróleo usando dilatométrica.

Os coeficientes de dilatação linear α obtidos na faixa de temperatura de 25 a 55 °C para as amostras estudadas estão representados na Tabela 19.

Tabela 19 – Coeficientes de dilatação linear α .

Amostra	α [10^{-6} (K)$^{-1}$]
AF8	13,69
MAF7	9,377
KDP4	7,907
CDP6	10,50

Fonte: Do Autor (2022).

Segundo Li, Yuan e Ansari (2002) the thermal expansion coefficient α of cimento Portland comum varia entre $(10,1-18,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, logo, apenas a amostra KDP4 se mostrou distante dessa faixa de valores, podendo ser um empecilho para aplicação dessa formulação.

5.2.9 Análise de custos

Na prática, o que define se um material é viável ou não é o custo das matérias primas. Muitos tipos de geopolímeros vem sendo desenvolvidos, mas pouco se fala sobre os custos desses novos tipos de materiais. Apesar da argamassa de CBPCs ser preparada em temperatura ambiente, uma grande quantidade de energia é necessária para calcinação do caulim, que é a principal matéria prima utilizada para sua obtenção.

Segundo Wagh, et al (2001), foi afirmado que o custo do material Ceramicrete é geralmente 50% superior ao do cimento Portland e as vantagens deste material podem compensar os custos.

Ainda que os preços das matérias primas possam mudar dependendo de fornecedores e quantidade, uma análise de custo foi realizada considerando preços médios de matérias primas disponíveis para compra no site Alibaba.com em junho de 2022, como pode ser observado na Tabela 20.

Tabela 20 – Custos médios de matérias primas em junho de 2022.

Matéria prima	Faixa de preço (\$/ton)
Dihidrogenofosfato de Potássio	1200-1400
Dihidrogenofosfato de Cálcio	780-1000
Dihidrogenofosfato de Alumínio	800-1200
Ácido fosfórico	700-1000
Metacaulim	80-300
Cimento Portland Comum	20-80

Fonte: Do Autor (2022).

Considerando que é utilizado 25% em massa de ligante para cada CBPC produzida, e fazendo uma comparação de custos fornecidos na Tabela 20, pode-se observar que o preço das matérias primas de CBPCs pode ser 10 vezes mais alto se comparado com as matérias primas para obtenção de argamassa de cimento Portland comum.

6 CONCLUSÃO

Conforme exposto no trabalho, a cerâmica fosfática ligada quimicamente (CBPC) é um tipo de cerâmica obtida em temperatura ambiente, podendo vir a ser um futuro substituto do cimento Portland comum. Sendo assim, neste trabalho foram produzidas CBPCs com os ligantes fosfáticos dihidrogenofosfato de potássio, dihidrogenofosfato de cálcio e dihidrogenofosfato de alumínio e metacaulim. A partir dos resultados expostos pode-se concluir que:

A moldabilidade de CBPCs obtidas com os ácidos CDP e KDP só foi possível em baixas concentrações, com a concentração máxima de PO_4^{3-} de 4 mol L^{-1} para o KDP. Para ácidos AF e MAF foi possível trabalhar com concentrações maiores, atingindo 7 mol L^{-1} para o MAF e 8 mol L^{-1} para o AF.

As análises estatísticas por análise de variância (ANOVA) das variáveis respostas porosidade e resistência a compressão se mostraram fundamentais para melhor entendimento do comportamento das amostras, deixando evidente que o fator concentração do ligante se mostrou mais significativo para a redução da porosidade da amostra e o fator temperatura de cura foi mais significativo para aumentar os valores de resistência à compressão.

Os produtos dos processos de geopolimerização foram identificados nas análises das estruturas cristalinas por DRX, na qual foi observado a presença das fases berlinita e quartzo para os ligantes AF, MAF e KDP. Porém uma nova fase foi encontrada para as CBPCs obtidas a partir do ligante CDP, que apresentaram picos característicos de aluminato de cálcio.

As imagens obtidas por de MEV mostraram que as CBPCs obtidas a partir dos ligantes AF e MAF apresentaram regiões com alta densificação e cristalinidade, que podem estar relacionadas com formação de berlinita ou cristobalita (AlPO_4), como observado por DRX, fases ligantes responsáveis pela maior resistência à compressão. Os espectros de EDS confirmaram os resultados obtidos nas análises de DRX, mostrando a presença dos elementos Si, O, Al, P, Ca e K. Sendo que os picos de cálcio e potássio se mostraram menos intensos, significando pouca concentração desses elementos.

Baixa absorção de água foi encontrada para as CBPCs obtidas a partir dos ligantes AF e MAF, variando entre 1,30 e 4,75%, porém, valores elevados de absorção de água foram observados nos precursores CDP e KDP, variando entre 8,81 e 15,60%.

A análise de custos permitiu concluir que o preço das matérias primas de CBPCs pode ser 10 vezes mais alto se comparado com as matérias primas para obtenção de argamassa de cimento Portland comum. Logo, o elevado custo das matérias-primas causa uma desvantagem e limita a aplicação desses cimentos como substitutos do cimento Portland. Porém, dependendo da aplicação, se os benefícios superarem os custos, ou o apelo ambiental se torne ainda mais importante, a diferença de preço da matéria prima pode não ser mais um empecilho.

Sendo assim, este trabalho traz uma nova gama de materiais principalmente as CBPCs obtidas a partir do ligante MAF, que apresentaram os maiores valores de resistência à compressão entre os ácidos avaliados, indicando um caminho para obtenção de CBPCs com melhores propriedades. Além disso, esse estudo pode ajudar no

desenvolvimento de novos materiais confeccionados a partir de matrizes alternativas ao metacaulim, como cinzas volantes e lama vermelha que são resíduos que também são fonte de aluminossilicatos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a cinética de cura dos ligantes fosfáticos a partir da resistência a compressão em função do tempo.

Estudar as propriedades de CBPCs obtidas a partir de ligantes fosfáticos e diferentes resíduos como lama vermelha e cinzas volantes.

Realizar a análise de CBPCs por Análise Termomecânica (TMA) para a determinação de coeficientes de expansão térmica de materiais sólidos em função da temperatura.

8 REFERÊNCIAS

ABDELRAZIG, B. E. I.; SHARP, J. H.; JAZAIRI, B. E. Mortars made from Magnesia-Phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 3, p. 415–425, 1988.

BAI, C.; CONTE, A.; COLOMBO, P. Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing. **Materials Letters**, v. 188, p. 379–382, 2017.

BEWA, C. N. et al. Influence of the curing temperature on the properties of poly(phospho-ferro-siloxo) networks from laterite. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 8, 2019.

BEWA, C. N. et al. Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. **Applied Clay Science**, v. 198, n. August, 2020.

BU, Y. et al. Experimental study on the thermal expansion property and mechanical performance of oil well cement with carbonaceous admixtures. **RSC Advances**, v. 7, n. 46, p. 29240–29254, 2017.

CAI, J. et al. Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 234, p. 117868, 2020.

CÁRDENAS BALAGUERA, C. A.; GÓMEZ BOTERO, M. A. Characterization of steel slag for the production of chemically bonded phosphate ceramics (CBPC). **Construction and Building Materials**, v. 241, 2020.

COLONETTI, E. **Desenvolvimento de tinta inorgânica de cura fosfática a partir de resíduo de anodização de alumínio**. [s.l.] Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2014.

COLORADO, H. A.; HIEL, C.; HAHN, H. T. Processing-structure-property relations of chemically bonded phosphate ceramic composites. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 4, p. 785–792, 2011.

DA LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. [s.l.: s.n.].

DE SOUZA, S. **Efeito da Ativação Alcalina dos Aluminossilicatos nas Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Compósitos Argilosos Prensados**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2011.

DONALD, I. W.; METCALFE, B. L.; TAYLOR, R. N. J. **The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics**

and glasses **Journal of Materials Science**, 1997.

DOUIRI, H. et al. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 . **Materials Letters**, v. 116, p. 9–12, 2014.

GAO, L. et al. Effect of phosphoric acid content on the microstructure and compressive strength of phosphoric acid-based metakaolin geopolymers. **Heliyon**, v. 6, n. 4, p. e03853, 2020.

GU, W. et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and $Ca(H_2PO_4)_2$: heavy metal stabilization, mechanism, and toxic leaching. **Journal of Environmental Management**, v. 305, n. December 2021, p. 114292, 2022.

JEONG, S. Y.; WAGH, A. S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Cementing the Gap between Ceramics, Cements and Polymers. **Materials Technology**, v. 18, n. December, 2003.

KINNUNEN, P. et al. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 634–649, 2018.

L. FROST, R.; KRISTOF, J. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation. **Interface Science and Technology**, v. 1, n. C, p. 184–215, 2004.

LE-PING, L. et al. Applied Clay Science Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 4, p. 600–603, 2010.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LI, Q.; YUAN, L.; ANSARI, F. Model for measurement of thermal expansion coefficient of concrete by fiber optic sensor. **International Journal of Solids and Structures**, v. 39, n. 11, p. 2927–2937, 2002.

LI, Y.; CHEN, B. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 977–983, 2013.

LIU, W. et al. Novel tricalcium silicate/magnesium phosphate composite bone cement having high compressive strength, in vitro bioactivity and cytocompatibility. **Acta Biomaterialia**, v. 21, p. 217–227, 2015.

LOPES, S. J. DOS S. **Desenvolvimento e caracterização de concretos refratários ligados quimicamente por fosfatos para aplicação em indústrias petroquímicas**. [s.l.] Universidade Federal de

São Carlos, 2017.

MATHIVET, V. et al. Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 512, n. March, p. 90–97, 2019.

PADILHA, A. F. **Propriedades elétricas**. Curitiba: Hemus, 2000.

REAZ, A. H. **Influence of metal (Ni) and metal oxide (iron oxide) nanoparticles on the electrochemical capacitance of rGO-MnOx nanocomposite**. [s.l.] Bangladesh University Of Engineering And Technology, 2020.

ROY, D. M. New Strong Cement Materials: Chemically Bonded Ceramics. **U.S. woman engineer**, v. 34, n. 2, p. 32–38, 1987.

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001.

SILVA, M. A. DA. **Estudo térmico e adsorativo de argisolo caulínico da região amazônica**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2016.

SOE, M. T. by using FTIR Spectroscopy. v. 9, n. 1, p. 121–125, 2018.

TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, v. 147, n. July, p. 184–194, 2017.

WAGH, A. S. et al. High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes. **High Strength Concrete, Proceedings**, n. January 1997, p. 542–553, 1997.

WAGH, A. S. Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics. **ISRN Ceramics**, v. 2013, p. 1–20, 2013.

WAGH, A. S. **Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications: Second Edition**. [s.l: s.n.].

WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 187469, p. 1838–1844, 2003.

WAGH, A.; SINGH, D.; JEOUNG, S.-Y. Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste. **Hazardous and radioactive waste treatment technologies**

handbook, v. 4, n. 2, p. 127–139, 2001.

WILSON, A. D.; NICHOLSON, J. W. Acid-base cements. Their biomedical and industrial applications. **Il Nuovo Cimento D**, v. 17, n. 5, p. 545–545, 1995.

XU, B.; MA, H.; LI, Z. Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 1–9, 2015.

YANG, Q.; ZHANG, S.; WU, X. Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 1, p. 165–168, 2002.

ZHANG, B. et al. Novel acid-based geopolymer synthesized from nanosized tubular halloysite: The role of precalcination temperature and phosphoric acid concentration. **Cement and Concrete Composites**, v. 110, n. November 2019, 2020.