

## Cementos químicos formulados con subproductos de óxido de magnesio

J. FORMOSA<sup>1</sup>, M.A. ARANDA<sup>1</sup>, J.M. CHIMENOS<sup>1</sup>, J.R. ROSELL<sup>2</sup>,  
A.I. FERNÁNDEZ<sup>1</sup>, O. GINÉS<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona. Barcelona.

<sup>2</sup>Laboratorio de Materiales. Escuela Politécnica Superior de Edificación de Barcelona (EPSEB). Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.

Es posible obtener cementos de fosfato de magnesio y potasio ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; K-estruvita), mediante la reacción en medio acuoso del óxido de magnesio y el dihidrogenofosfato de potasio, siendo ésta una reacción exotérmica muy rápida que permite el fraguado del material en pocos minutos. Estos cementos, formulados a partir de óxidos de magnesio de elevada pureza y coste elevado, se encuentran descritos en la bibliografía para su utilización en el encapsulamiento de residuos especiales y como morteros de cemento para la reparación de hormigón. Sin embargo cabe la posibilidad de poder formular este mismo tipo de cementos con óxidos de magnesio de bajo contenido, cuyo precio es del orden de 10 a 15 veces más barato que el óxido de magnesio de elevada pureza. En el presente estudio se evalúa la utilización de óxidos de magnesio de bajo contenido ( $\approx 70\%$  MgO), obtenidos en el proceso de calcinación de la magnesita natural, para la formulación de cementos de K-estruvita. En este estudio se pretende determinar la formulación óptima de estos cementos a partir de la evaluación tanto de las propiedades mecánicas como de los tiempos de fraguado de las diferentes composiciones.

*Palabras clave:* cementos de fosfato; K-estruvita; cementos químicos; fosfato de magnesio y potasio.

### Chemically bonded cements formulated with by-products of magnesium oxide.

The casting of magnesium and potassium phosphate ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; K-struvite) cements becomes possible after the aqueous reaction between magnesium oxide and potassium dihydrogen phosphate. This reaction is quite exothermic and allows the resulting paste setting in just few minutes. Those cements, when are cast with magnesium oxides of high purity, are used to retain and encapsulate special residues and as repairing concrete mortar, as it is described in the bibliography. However, it is also possible formulate those cements using low grade magnesium oxides, which cost are nearly 10 or 15 times cheaper than those of high grade.

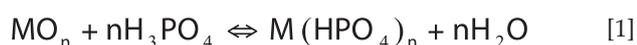
The aim of this work is to evaluate the possibility of using low grade magnesium oxides ( $\approx 70\%$  MgO), obtained from the calcinations process of natural magnesites, for  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cement casting. The research and selection of the best formulation for obtaining that cement will be done also from the point of view of their mechanical properties as for their setting time.

*Key words:* phosphate cement, K-struvite, chemical cement, magnesium and potassium phosphate.

## 1. INTRODUCCIÓN

El cemento Pórtland es el cemento más utilizado, dado que abarca un amplio rango de propiedades y posibilidades de uso, siendo a su vez un material económico. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado otros tipos de cementos más específicos que permiten ampliar el rango de trabajo y la aplicación de los mismos en otros campos de la tecnología. Entre estos tipos de cementos de nuevo desarrollo se incluyen los denominados cementos cerámicos enlazados químicamente.

En general, estos cementos se obtienen a partir de la reacción química ácido-base entre un metal catiónico y una fuente de anión oxoácido, mayoritariamente fosfato, tal como se describe en la siguiente ecuación (1)



Este tipo de cementos, denominados comúnmente cerámicos de fosfato enlazados químicamente (CBPCs) se emplean frecuentemente como agentes estabilizadores (2) y/o encapsuladores (3) de sustancias peligrosas, con un elevado potencial lixiviante, y radioactivas (4). Así mismo, y dado que el tiempo de fraguado que presentan es muy rápido y las propiedades mecánicas que se obtienen son buenas, este tipo de cementos CBPCs pueden utilizarse también como morteros de cemento para reparar de forma rápida estructuras de hormigón (5).

Durante el proceso de fraguado químico, las etapas que controlan la formación del CBPCs son la disolución e hidrólisis de los óxidos metálicos, motivo por el cual no todos los óxidos de metales catiónicos son válidos para obtener este tipo de cementos. En algunos casos, se hace necesario un pretratamiento inicial para reducir su reactividad, como

sucede con el MgO de elevada pureza, al que se debe realizar una calcinación previa a 1300 °C para obtener unas condiciones adecuadas de velocidad de disolución que permitan la correcta formación del CBPC (2).

La formación de CBPCs a partir de MgO y  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , dando lugar a la formación de K-estruvita, para su posible uso como cemento encapsulador de residuos sólidos, tiene como principal inconveniente el elevado coste de los materiales de partida, además del proceso de calcinación para el tratamiento adecuado del MgO. Estos aspectos han sido ampliamente estudiados y citados en la bibliografía, concluyéndose que, desde el punto de vista económico, es mejor la utilización de sustancias retardantes del fraguado, como el ácido bórico, antes que la posibilidad de usar MgO calcinado previamente (6). Así pues, el aspecto económico, como no podía ser de otra manera, es un factor a tener en consideración a la hora de utilizar estos cementos químicamente enlazados.

En el presente estudio se pretende evaluar la posibilidad de obtener un cemento de fosfato enlazado químicamente formulado con un óxido de magnesio de bajo contenido (LG). La utilización de un subproducto industrial permite abaratar el coste de los productos y obtener un mortero competitivo como alternativa a los cementos comúnmente utilizados, a la vez que se potencian criterios de sostenibilidad y reciclabilidad.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

En la formulación de los CBPCs se ha empleado un subproducto industrial de óxido de magnesio de bajo contenido (LG) suministrado por la empresa Magnesitas Navarras, S.A. El óxido de magnesio (LG) se genera durante el proceso de calcinación de la magnesita natural ( $\text{MgCO}_3$ ) a 1100 °C, para la obtención de magnesia cáustica empleada en el campo agropecuario, y se recoge en los ciclones y filtros de mangas del sistema de depuración de los gases de combustión.

Como paso previo a la formación de los cementos de fosfato de magnesio y potasio (CBPCs) se ha procedido a la caracterización físico-química de todos los componentes utilizados en la formulación del correspondiente cemento, óxido de magnesio de bajo contenido (LG) y dihidrogenofosfato de potasio (K). En la Tabla I se muestra el resultado obtenido en fluorescencia de rayos X (FRX) del óxido de magnesio (LG). Así mismo, en el análisis cristalográfico del óxido de magnesio (LG) se determinaron diversas fases cristalinas

TABLA I. RESULTADOS DE FRX DEL ÓXIDO DE MAGNESIO (LG).

Óxido	% en peso
MgO	68,09
CaO	8,46
SiO <sub>2</sub>	4,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,03
SO <sub>3</sub>	1,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83
K <sub>2</sub> O	0,22
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
MnO	0,16
Cl	0,10
Σ La...Lu	0,08
LOI(*)	12,80

(\*) LOI: Loss of ignition.

correspondientes a la periclase (MgO), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cal (CaO), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Como medida adicional de la reactividad que presenta el óxido de magnesio (LG), se ha determinado la superficie específica BET del mismo, cuyo resultado muestra un valor inferior a 10.4 m<sup>2</sup>/g, propio de una magnesia calcinada tipo hard burned, lo cual justifica su escasa reactividad. En la Tabla II se muestra la distribución granulométrica de ambos reactivos, expresada como la fracción acumulada inferior al tamaño de partícula ( $d_x$ ), y la densidad específica de cada uno de ellos.

TABLA II. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA Y DENSIDAD ESPECÍFICA DEL ÓXIDO DE MAGNESIO (LG) Y EL DIHIDROGENOFOSFATO DE POTASIO (K).

Parámetro	LG	K
$d_{90}$ (μm)	106	707
$d_{50}$ (μm)	34	331
$d_{10}$ (μm)	2	163
Densidad específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,20	2,33

Como fuente de potasio y fosfato se ha optado por utilizar dihidrogenofosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), siendo esta una materia prima comúnmente empleada como fertilizante agrícola. La caracterización físico-química del producto consistió en una difracción de rayos (DRX) para determinar la presencia de fases cristalinas y una FRX para determinar su pureza, concluyéndose que la pureza del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  utilizado en este estudio es superior al 99.8%.

### 2.2. Caracterización del mortero fresco

De acuerdo con la estequiometría 1:1 de la reacción de formación del correspondiente fosfato de magnesio y potasio [2],



y teniendo en cuenta la pureza de los reactivos utilizados en el presente trabajo de investigación, alrededor de un 68% de óxido de magnesio para el producto (LG) (Tabla I) y de un 99.8% de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en el dihidrogenofosfato de potasio comercial empleado (K), sería necesaria una relación molar  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{MgO}$  de 2,33 ( $\approx 70/30$ ). Sin embargo, dada la escasa reactividad del óxido de magnesio (LG), así como por la realización de ensayos previos de formulación, se ha creído conveniente aumentar el porcentaje de (LG), de forma que prácticamente se ha invertido la relación estequiométrica expresada anteriormente.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, y con la finalidad de encontrar un cemento con una formulación óptima que permita un mejor comportamiento mecánico del mismo, y un tiempo de fraguado adecuado, se ha realizado una serie experimental en la que se han variado las proporciones del óxido de magnesio (LG), dihidrogenofosfato de potasio (K) y agua, tal como se describe en la Tabla III.

El amasado se ha realizado según la Norma UNE-EN:196-1 (7). Las relaciones agua: sólido (A/S), mostradas en la Tabla III, para las formulaciones con referencia terminada en A son las necesarias para obtener el valor de consistencia normal, determinada mediante un aparato Vicat según la Norma EN: 196-3 (8). A partir de esta relación A/S se aumenta la cantidad de agua dando lugar a los morteros referenciados como B y C, incrementando la cantidad de agua desde A hasta C. Para

cada dosificación de agua se ha determinado el tiempo inicial y final de fraguado, Norma EN: 196-3 (8), y la densidad del mortero fresco según indica la normativa UNE-EN 1015-6 (9).

TABLA III. DOSIFICACIONES Y REFERENCIAS DE LAS PROBETAS CBPCs FORMULADAS.

Referencia	LG (%)	K (%)	Agua/sólido
55LG-A	55	45	0,24
55LG-B	55	45	0,26
55LG-C	55	45	0,28
60LG-A	60	40	0,24
60LG-B	60	40	0,26
60LG-C	60	40	0,28
65LG-A	65	35	0,24
65LG-B	65	35	0,26
65LG-C	65	35	0,28

### 3.3. Caracterización del mortero endurecido

Con el propósito de estudiar las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones desarrolladas, se prepararon probetas de 40x40x160 mm según la norma UNE-EN 196-1 (7). Para cada formulación se prepararon dos series, para el estudio a distintas edades de curado: un día y una semana. De aquellas formulaciones que se obtuvieron mejores resultados mecánicos a uno y siete días de curado, se determinó también la porosidad según la norma UNE 83-312:90 (10) y se evaluó su comportamiento mecánico a 28 días de curado.

La caracterización de las distintas fases cristalinas formadas en el proceso de endurecimiento se realizó mediante DRX. Además, se estudió la morfología de estas formulaciones mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), obteniéndose mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) la composición elemental de las diferentes zonas observadas en las probetas de estudio recubiertas de carbón.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla IV muestra los resultados del estudio correspondiente al tiempo inicial y final de fraguado, llevado a cabo mediante un equipo de Vicat. Como se puede apreciar, al aumentar el porcentaje de agua se obtienen tiempos iniciales y finales de fraguado cada vez más largos, de acuerdo con lo descrito por otros autores (1). Al aumentar la cantidad de agua para el amasado, la pasta se hace cada vez más fluida obteniéndose así una consistencia menor a tiempo cero.

TABLA IV ESTUDIO DEL TIEMPO DE FRAGUADO.

Referencia	Tiempo inicial de fraguado (min)	Tiempo final de fraguado (min)
55LG-A	10,0 ± 2	18,0 ± 2
55LG-B	10,5 ± 2	22,7 ± 2
55LG-C	21,6 ± 2	40,0 ± 2
60LG-A	13,0 ± 2	21,0 ± 2
60LG-B	15,0 ± 2	30,0 ± 2
60LG-C	19,5 ± 2	41,0 ± 2
65LG-A	20,0 ± 2	29,0 ± 2
65LG-B	20,0 ± 2	32,0 ± 2
65LG-C	26,0 ± 2	44,0 ± 2

Además se puede comprobar también que al aumentar la cantidad de óxido de magnesio (LG) se obtienen tiempos de fraguado más lentos en general. Este comportamiento puede atribuirse a un valor de pH más elevado de la solución, como queda descrito en la bibliografía (1).

En la Figura 1 se representan los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos a compresión a distintas edades de curado. Puede observarse, como comportamiento general y salvo algunas excepciones, que al aumentar la cantidad de agua y/o el porcentaje de óxido de magnesio (LG) se obtienen peores propiedades mecánicas (Figura 1). Así mismo, puede observarse también, que el tiempo de curado no es un parámetro determinante en cuanto a la mejora de las propiedades mecánicas, aumentando ligeramente al pasar de 1 a 7 días de curado. Para la serie 55LG-A, se realizó el estudio mecánico al cabo de 28 días, observándose una mejora entre el 10-12 % para la resistencia a compresión (79 MPa). En comparación con los resultados encontrados en la bibliografía (5), donde se emplea MgO de pureza superior al 95%, arena de distintos tipos y NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> como fuente de fosfato, para la obtención de estruvita (NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>) en lugar de K-estruvita, se puede concluir que para aquellas formulaciones con proporciones similares a las realizadas en el presente estudio, se obtienen resultados comparables al emplear óxido de magnesio (LG) en lugar de MgO de elevada pureza.

En la Tabla V se muestra el resultado del estudio de las porosidades y de las densidades de los morteros endurecidos después de haber sido ensayados a compresión. Se puede comprobar que el aumento de la densidad relativa coincide con un incremento de la porosidad, tanto al aumentar la

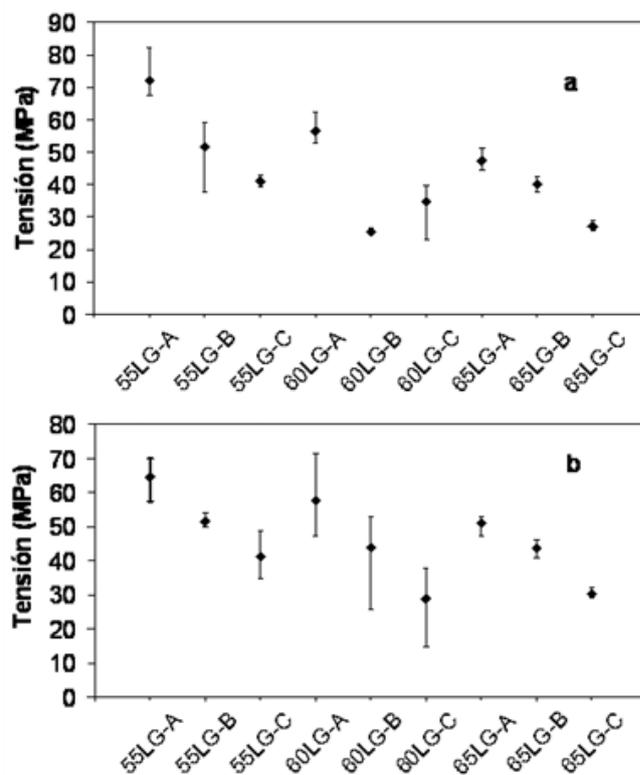


Fig. 1- Resistencia máxima a la compresión de las probetas CBPCs formuladas con óxido de magnesio LG, endurecidas a 1 (a) y 7 (b) días respectivamente.

cantidad de óxido de magnesio (LG) como la cantidad de agua. Al aumentar la cantidad de agua manteniendo constante la cantidad de óxido de magnesio (LG), disminuye la densidad aparente, mientras que al aumentar el contenido de óxido de magnesio (LG) se observa que no varía significativamente.

TABLA V. DENSIDADES Y POROSIDADES DE LOS MORTEROS ENDURECIDOS.

Referencia	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
55LG-A	1,65	2,70	38,9
55LG-B	1,62	2,99	45,9
55LG-C	1,61	2,76	41,7
60LG-A	1,69	2,83	40,2
60LG-B	1,65	2,86	42,4
60LG-C	1,60	2,93	45,5
65LG-A	1,66	2,94	43,6
65LG-B	1,64	2,96	44,5
65LG-C	1,59	2,89	44,8

El difractograma del mortero 55LG-A endurecido, Figura 2, muestra como fases cristalinarias mayoritarias: K-estruvita (KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O; PDI: 35-0812), magnesita (MgCO<sub>3</sub>; PDI: 78-2442), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; PDI: 74-1687), cuarzo (SiO<sub>2</sub>; PDI: 79-1910) y óxido de magnesio periclasa (MgO; PDI: 45-0946). A partir de los resultados obtenidos en la DRX puede decirse que aparecen unas fases estables no reaccionantes, inicialmente contenidas en el óxido de magnesio (LG) utilizado para la formulación del correspondiente mortero CBPC, dolomita, cuarzo y magnesita, así como un porcentaje de magnesia. Puede concluirse también que todo el óxido de magnesio (LG) que ha reaccionado se encuentra formando parte de la K-estruvita, sin que haya sido posible determinar ninguna otra fase cristalinaria mayoritaria de fosfato de magnesio o calcio.

cristalinas que se obtienen en el estudio por DRX (Figura 2) y las composiciones obtenidas en el estudio mediante SEM-EDS, puede concluirse que la Zona A de la Figura 3 se corresponde mayoritariamente con KMgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, la Zona B de la Figura 3 se compone mayoritariamente por MgCO<sub>3</sub>, mientras que la Zona C de la misma figura se corresponde con los núcleos no reaccionantes de MgO. En las Zonas D y E se confirma la presencia de cuarzo y de óxido de hierro respectivamente, siendo éstas las fases minoritarias de la probeta estudiada.

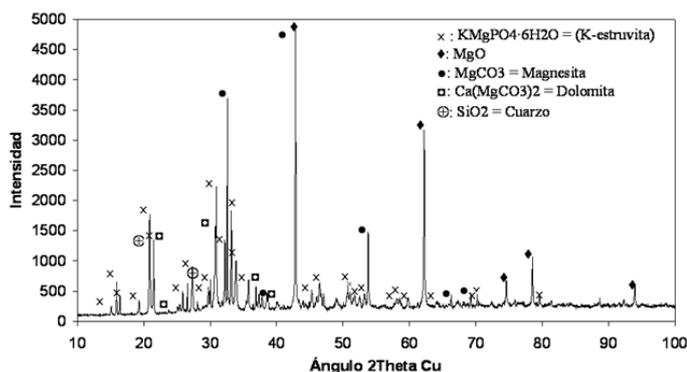


Fig. 2- Difractograma del mortero 55LG-A endurecido.

El estudio mediante SEM-EDS en modo backscattering (BSD) del mortero 55LG-A endurecido, Figura 3, muestra una matriz (Zona A) constituida por P, Ca, K, Mg, O, S y C. Así mismo, se ha observado también en la probeta de estudio granos con dos tipos de composición diferentes (Zonas B y C), determinándose para la Zona B la presencia de O, Mg, C, P, K y Ca; y para la Zona C la presencia de Mg, O, P, C y K. Puede observarse para la Zona D la presencia de Si, O y C, y para la Zona E la presencia de Fe. Teniendo en cuenta las fases

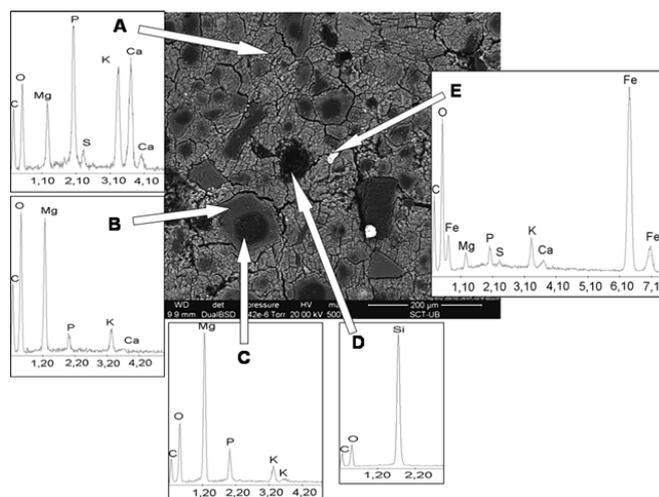


Fig. 3- Micrografía SEM-EDS en modo BSD del mortero 55LG-A endurecido.

#### 4. CONCLUSIONES

El óxido de magnesio (LG) reacciona con el KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para formar un cemento químico, obteniéndose como estructura cristalinaria mayoritaria la K-estruvita y quedando núcleos sin reaccionar del óxido de magnesio (LG), actuando estos como carga en la matriz de K-estruvita.

Un aumento en la cantidad de óxido de magnesio (LG) por encima del 55% empeora las propiedades mecánicas, lo mismo sucede con el aumento de la cantidad de agua de amasado, mientras que un aumento en el tiempo de curado no las mejora significativamente. Un aumento en la porosidad hace que las propiedades mecánicas empeoren, presentando una menor porosidad las formulaciones con menor cantidad de agua y menor cantidad de óxido de magnesio (LG).

A partir de óxido de magnesio (LG), la formulación de cementos químicos con unas buenas propiedades mecánicas y tiempos de fraguado muy cortos, hace posible la revalorización de este subproducto industrial, obteniéndose un cemento de elevado interés, que puede ser destinado a su empleo como cemento encapsulador y/o estabilizante de residuos peligrosos, o como cemento reparador de estructuras dañadas de hormigón.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo quieren agradecer a la empresa Magnesitas Navarras, S.A. la financiación y el soporte del proyecto de investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A.S. Wagh, S.Y. Jeong. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: A dissolution Model of Formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(11) 1838-44 (2003).
2. A.S. Wagh, R.Strain, S.Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, D. Singh. Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics. *Journal of Nuclear Materials*. 265, 295-307 (1999).
3. P. Randall, S. Chattopadhyay. Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. *J. Hazard. Mater. B114*, 211-223 (2004).
4. A.I. Borzunov, S.V. D'yakov, P.P. Poluéktov. Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic. *Atomic Energy*. 96, 2, 123-126 (2004).
5. Q.Yang, B.Zhu, S. Zhang, X. Wu. Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. *Cem. Concr. Res.* 30, 1807-1813 (2000).
6. A.K. Sarkar. Phosphate cement-based fase-setting binders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69, 2, 234-238 (1990).
7. UNE-EN:196-1:1996. Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
8. UNE-EN 196-3: 1996. Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
9. UNE-EN 1015-6:1999. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 6: Determinación de la densidad aparente del mortero fresco.
10. UNE 83-312:90: Determinación de la densidad del hormigón endurecido.

Recibido: 04.12.06

Aceptado: 29.10.07

