

Influência dos sais $MgCl_2$ e $CaCl_2$ no comportamento de hidratação do MgO

(Influence of $MgCl_2$ and $CaCl_2$ salts on MgO hydration behaviour)

A. M. Santos^{1,2}, A. E. M. Paiva², A. P. Luz¹, V. C. Pandolfelli¹

¹Depto. Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos,
Rod. Washington Luís km 235, S. Carlos, SP, Brasil

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Av. Getúlio Vargas 4,
Monte Castelo, S. Luís, MA, Brasil
anamaria@ifma.edu.br, ernandes@ifma.edu.br

Resumo

O óxido de magnésio (MgO) é um material de grande interesse tecnológico na área de refratários devido ao seu custo competitivo e elevada resistência à corrosão quando em contato com escórias alcalinas fundidas. Entretanto, a hidratação deste óxido, resultando na formação de $Mg(OH)_2$, é acompanhada por uma considerável expansão volumétrica, limitando seu uso em concretos refratários. Essa reação pode ser afetada por vários fatores, como: origem da magnésia, seu grau de pureza, reatividade, pH do meio, relação CaO/SiO_2 e tempo da reação com a água. Neste trabalho, suspensões contendo diferentes tipos de MgO (cáustico e sínter) e com adições de sais ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) foram utilizadas para avaliar a reação de hidratação e efeitos deletérios decorrentes desta transformação. Utilizaram-se as técnicas de termogravimetria, expansão volumétrica aparente, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X para acompanhar a evolução da formação do $Mg(OH)_2$. Verificou-se que amostras preparadas a partir de suspensões de MgO do tipo sínter (calcinado em altas temperaturas) apresentaram menor grau de hidratação após 7 dias de cura a 50 °C e em presença de umidade relativa de 80% e seus efeitos expansivos foram minimizados com a adição de 0,7% em massa de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ a este material.

Palavras-chave: óxido de magnésio, hidratação, $Mg(OH)_2$, concretos refratários.

Abstract

Magnesium oxide (MgO) is a material of great technological interest for the steel making industry due to its competitive cost and high corrosion resistance when in contact with molten basic slags. However, the hydration of this oxide, resulting in $Mg(OH)_2$, is followed by a significant volumetric expansion, preventing its use in refractory castables. This reaction can be affected by various parameters, such as: magnesia source, its purity level and reactivity, pH medium, CaO/SiO_2 ratio of the mixture and the hydration time. In this work, suspensions containing different MgO sources (caustic or dead-burnt) and salts ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) were prepared in order to evaluate the hydration reaction and the deleterious effects associated with this transformation. Thermogravimetry, apparent volumetric expansion, scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques were used to follow the $Mg(OH)_2$ formation. According to the results, the dead-burnt MgO (calcined at high temperatures)-based samples presented lower degree of hydration after curing at 50 °C for 7 days in humid environment (relative humidity =80%) and the expansive effects were minimized with the addition of 0.7 wt% of $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ to this material.

Keywords: magnesium oxide, hydration, $Mg(OH)_2$, refractory castables.

INTRODUÇÃO

O óxido de magnésio (MgO) ou magnésia é uma importante matéria-prima para a indústria de refratários e entre as diversas fontes disponíveis deste material, sínter, magnésia cáustica ou grãos eletrofundidos, isoladamente ou em combinação com alumina (Al_2O_3) ou cromita (Cr_2O_3), são os mais utilizados para tal finalidade. O potencial de aplicação do MgO em refratários se deve ao fato deste apresentar elevada refratariedade e contribuir para o aumento da resistência à corrosão destes produtos quando em contato com escórias alcalinas. Além disso, quando em combinação com o óxido de alumínio e exposto a temperaturas acima de 1200 °C, o MgO pode levar à formação de espinélio

($MgAl_2O_4$), o qual normalmente favorece o desempenho termomecânico dos refratários. Apesar dos grandes atrativos da utilização do MgO em produtos pré-formados, o uso deste ainda é limitado em monolíticos devido à sua forte tendência à hidratação [1]. Quando em contato com água (líquida ou vapor), o MgO tende a rapidamente se hidratar, gerando o hidróxido de magnésio [$Mg(OH)_2$] ou brucita. Esta reação resulta em uma expansão volumétrica devido à diferença de densidade destas fases, quando da mudança da forma cristalina do óxido (cúbico de face centrada, densidade 3,5 g/cm³) para o hidróxido (hexagonal compacta, densidade 2,4 g/cm³) [2-5]. Desta forma, quando presente na composição de um concreto refratário denso e que apresente baixa porosidade, a hidratação do MgO pode contribuir

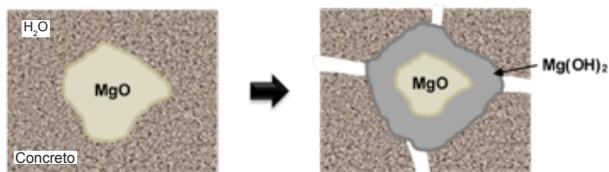
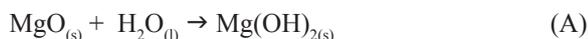


Figura 1: Representação esquemática da expansão gerada devido à formação do hidróxido de magnésio em concretos refratários [1].
[Figure 1: Sketch of the expansion generated due to magnesium hydroxide formation in refractory castables [1].]

para a geração de trincas e até mesmo desintegração de tais produtos (Fig. 1) [1].

A hidratação do MgO ocorre via adsorção física e/ou química de moléculas de água na superfície das partículas deste óxido resultando na posterior formação de uma camada de hidróxido de magnésio. A consequência desse contato com a água na fase líquida ou vapor em temperaturas elevadas é a modificação da superfície das partículas sólidas, dando início à hidratação das mesmas [2-4, 6-11]. As reações que descrevem esses processos são apresentadas nas Eqs. A e B. Quando há grande disponibilidade de água no meio reacional, o hidróxido de magnésio ou brucita é preferencialmente formado a partir da Eq. A. Por outro lado, quando este é exposto ao contato com vapor de água, ocorre aumento do pH do meio e o CO_2 é dissociado, podendo levar à formação de ácido carbônico (H_2CO_3). Este ácido então reage com o MgO, gerando por sua vez carbonato de magnésio (Eq. B):



Estudos da hidratação da magnésia em concretos e na presença de vapor de água indicaram que estas reações promovem uma série de danos, desde a formação de pequenas trincas até a completa desintegração do material [1, 3, 4, 6, 12]. Também foi observado que dois fatores de grande importância podem afetar a cinética de hidratação do MgO, bem como as propriedades mecânicas dos refratários: 1) *Características da matéria-prima selecionada*: a hidratação da magnésia eletrofundida (monocristalina), em geral, provoca menores danos à estrutura do refratário quando comparada a outras fontes policristalinas mais reativas. Por exemplo, nos processos de extração e processamento do minério, o sínter de MgO passa por tratamento térmico a elevadas temperaturas, sendo possível reconstituir as imperfeições geradas na etapa de calcinação e obter cristais maiores, com menos contornos de grão e menor área superficial. Devido a isso, esse tratamento pode afetar diretamente a reatividade do óxido resultante [3]; 2) *Presença de aditivos/impurezas nas composições refratárias*: especialmente em concretos, a presença de aditivos (como dispersantes) e ligantes (cimento de aluminato de cálcio, alumina hidratável ou microsilica) também podem causar mudanças significativas na evolução da hidratação [11, 13-15]. Estes últimos conferem resistência

mecânica aos concretos refratários durante as etapas iniciais de processamento. Por exemplo, o cimento de aluminato de cálcio eleva o pH do meio reacional quando há maior disponibilidade de íons de hidroxila no meio, favorecendo a precipitação de hidróxido de magnésio. Alguns compostos conhecidos como quelantes (ex. o ácido cítrico) reduzem consideravelmente a hidratação do MgO pela presença de moléculas que, em meio aquoso, apresentam espécies negativas que se ancoram na superfície da magnésia carregada positivamente. Com este ancoramento deve-se gerar uma camada protetora ou película insolúvel de citrato de magnésio na superfície da magnésia, o que pode impedir os íons de OH^- de se aproximarem para formar o hidróxido [15]. Os compostos com essas características, além de apresentarem nas suas estruturas dois ou mais agrupamentos negativos, ainda têm afinidades por íons metálicos (como o Mg^{2+}). Outros materiais à base de acetato de magnésio, cloreto de cálcio e magnésio têm mostrado alto poder de hidratar, os quais são adequados para explorar o potencial ligante do MgO e servem para acelerar a reação de hidratação do MgO para a produção de hidróxido de magnésio, sendo este aplicado como retardador de chamas em produtos poliméricos [16-19]. Os aditivos hidratantes modificam a morfologia e a distribuição das partículas de brucita e facilitam a acomodação da expansão. Na presença de acetato de magnésio, o íon acetato facilita o aumento da hidratação da magnésia, devido ao seu poder de complexar os íons de Mg^{2+} [20].

Com base nesses trabalhos prévios, verificou-se a necessidade de melhor compreender o efeito de vários compostos no mecanismo de hidratação deste óxido. Neste trabalho, suspensões aquosas de dois tipos de MgO (cáustica e sínter) receberam adições de sais solúveis ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e foram avaliadas visando identificar o impacto destes na evolução da formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Foram empregados testes de hidratação a 50 °C e as seguintes técnicas de caracterização: termogravimetria, expansão volumétrica aparente (EVA), microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação do efeito de sais solúveis ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth, Brasil) na hidratação do óxido de magnésio foram utilizados dois tipos de MgO, cáustico (MC, QMAG 200AR) e sínter (SM, M30 <45 μm) fornecidos pela empresa Magnesita Refratários, Brasil. A Tabela I apresenta maiores detalhes dos materiais selecionados.

Suspensões aquosas de MgO do tipo sínter (80%-p) ou cáustico (67%-p) foram preparadas em duas etapas: i) inicialmente dissolveram-se (0,1 a 0,7%-p em relação à massa de MgO seco) os aditivos $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada, a qual foi mantida previamente a 10 °C, e a seguir; ii) acrescentou-se o MgO a essa solução usando-se um misturador mecânico (Ética Equipamentos Científicos), com rotação equivalente a 75% da potência máxima do equipamento, durante 2 min. Para o ensaio de hidratação,

Tabela I - Propriedades físico-químicas das magnésias selecionadas.

[Table I - Physicochemical properties of the selected magnesia sources.]

Tipo de MgO		SM	MC
Propriedade físico-química (valores típicos)	Área superficial (m ² /g)	1,05	24,57
	Diâmetro médio (D ₅₀ , µm)	7,76	16,58
	Densidade (ρ, g/cm ³)	3,53	3,38
Composição química (%-p, valores típicos)	MgO	98,17	98,38
	CaO	0,84	0,88
	SiO ₂	0,33	0,17
	Al ₂ O ₃	0,12	0,05
	Fe ₂ O ₃	0,41	0,42
	MnO	0,13	0,10
CaO/SiO ₂		2,54	5,18

as suspensões à base de MgO foram colocadas em moldes poliméricos e mantidas em uma câmara climática (Vötsch 2020) entre 1 (cáustico) a 7 (sinter) dias, a 50 °C e em presença de umidade relativa de 80%. Após a hidratação, as amostras foram secas em forno mufla a 200 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min para a retirada da água livre. Em seguida, estes materiais foram pesados (M_i) e posteriormente tratados termicamente a 800 °C por 5 h, sendo novamente medida a massa resultante (M_f). Assim, com a diferença entre as duas medidas calculou-se a quantidade de água liberada devido à decomposição da brucita e, conseqüentemente, pôde-se estimar o teor de MgO inicial que se hidratou. Este valor foi utilizado para a determinação do grau de hidratação (GH) das amostras segundo a Eq. C. A constante 0,45 desta equação corresponde à estequiometria da reação e transforma a quantidade percentual de água perdida por quantidade percentual de magnésia reagida:

$$GH = \frac{M_i - M_f}{0,45M_i} \times 100 \quad (C)$$

A moldagem dos corpos de prova para ensaios de expansão volumétrica aparente (EVA) foi realizada em moldes poliméricos de 40 mm de altura x 40 mm de diâmetro x 1 mm de espessura de parede [1, 14, 15]. As amostras foram colocadas em uma câmara climática (Vöestch 2020) e mantidas a 50 °C com umidade relativa de 80%. As medidas da expansão volumétrica aparente (EVA) foram realizadas a cada 24 h por um período de 7 dias para o sinter e a cada 3 h para o cáustico (devido à sua maior reatividade) até completar 1 dia de hidratação. Após a expansão foi calculada a diferença percentual entre os volumes final e inicial das amostras. Em seguida, utilizaram-se as Eqs. D e E para determinar o valor da EVA em função do tempo:

$$V_i = \pi H \frac{(D - 2t)^2}{4} \quad (D)$$

$$EVA (\%) = \frac{V_f - V_i}{V_i} \cdot 100 \quad (E)$$

onde, t é a espessura da parede do molde (flexível e antiaderente), H sua altura, V_i é o volume da amostra em um determinado tempo, V_f é o volume expandido e EVA é o aumento percentual de volume após a expansão.

Para a análise termogravimétrica (TG) foram utilizadas as amostras na forma de pó, após o período de hidratação. As curvas de TG foram obtidas em um analisador térmico simultâneo (Netzsch, STA 449F3), usando taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar sintético (N₂=80% e O₂=20%, vazão de 50 mL.min⁻¹) e temperatura até 800 °C. A perda de massa referente à decomposição de material e resíduo formado foram calculados nas temperaturas de 200 e 800 °C. A evolução da morfologia dos dois tipos de MgO na presença de água e de CaCl₂ ou MgCl₂ em suspensão aquosa foi acompanhada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, FEI, Magellan 400L) operado com 20 kV em modo elétrons secundários. As fases cristalinas foram identificadas utilizando a técnica de difração de raios X, em um equipamento D8 Focus (Bruker, Alemanha) com radiação de CuKα (λ=1,5406 Å), filtro de Ni, temperatura ambiente, voltagem de 40 kV e emissão de corrente de 40 mA. O banco de dados utilizado na análise foi o PDF-2 (International Centre for Diffraction Data), sendo os arquivos identificados pelos números 01-071-1176 e 01-074-2220 os que mais se ajustaram aos picos referentes às fases MgO e Mg(OH)₂, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 apresenta os resultados do grau de hidratação do MgO cáustico (após 1 dia) ou sinter (após 7 dias) na temperatura de 50 °C e na presença de diferentes teores de CaCl₂.2H₂O e MgCl₂.6H₂O. A adição desses sais acelerou a hidratação das duas magnésias avaliadas (sinter e cáustica) em relação à amostra de referência (sem aditivos, Fig. 2). Do ponto de vista químico, sais solúveis com caráter ácido ao reagirem com água dissociam-se totalmente, promovendo a hidrólise do cátion (oriundo de uma base fraca). Isto gera íons de H₃O⁺_(aq), tornando a solução ácida (pH <7), enquanto que o ânion cloreto, Cl⁻_(aq), permanece inalterado, uma vez que originalmente é oriundo de um ácido forte (HCl). Nesse mecanismo, os cátions Mg²⁺_(aq) e Ca²⁺_(aq) em soluções aquosas se comportam como ácidos de Lewis (espécies capazes de receber par de elétrons) [21] e a hidrólise desses cátions ocorre conforme representado no esquema da Fig. 3, o qual mostra a primeira etapa da reação de hidrólise de um cátion [21].

A carga positiva sobre o cátion hidratado atrai os elétrons da ligação O-H da molécula de água. Com isto, há um aumento da polaridade da ligação covalente entre o átomo de oxigênio e o de hidrogênio na molécula de água que está hidratando os íons Mg²⁺_(aq) e Ca²⁺_(aq). Conseqüentemente, a densidade de carga positiva, δ⁺, do átomo H é aumentada, facilitando o rompimento da ligação O-H. Um próton

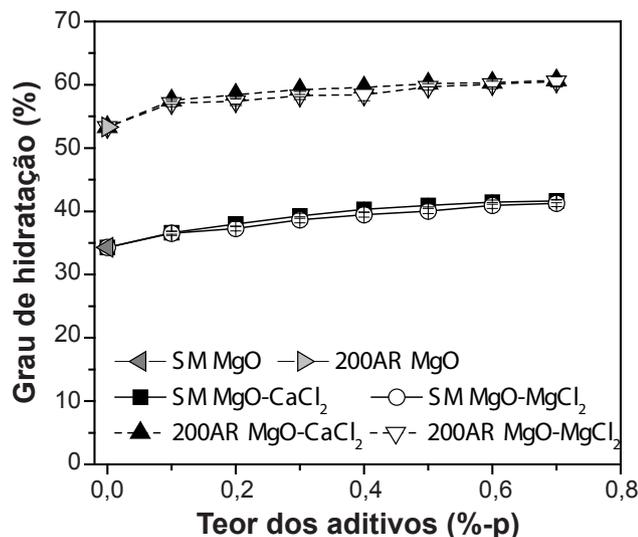


Figura 2: Grau de hidratação a 50 °C (ambiente com umidade relativa =80%) das misturas de MgO sinter (SM, após 7 dias) ou cáustico (após 1 dia) na presença de diferentes teores de CaCl₂.2H₂O e MgCl₂.6H₂O.

[Figure 2: Hydration degree at 50 °C (environment with 80% of relative humidity) of dead-burnt (SM, after 7 days) or caustic magnesia (200AR, after 1 day)-based mixtures containing different CaCl₂.2H₂O and MgCl₂.6H₂O amounts.]

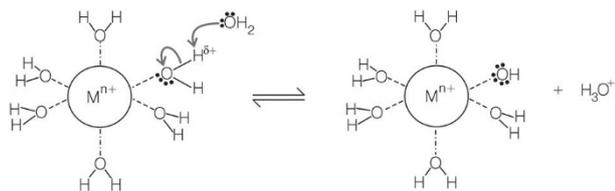
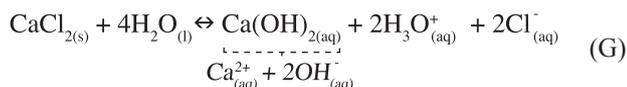
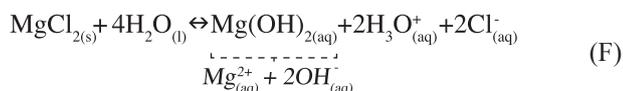


Figura 3: Representação esquemática da primeira etapa da reação de hidrólise de um cátion, Mⁿ⁺ [21].

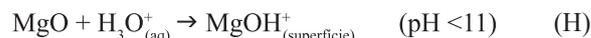
[Figure 3: Schematic view of the first stage of hydrolysis reaction of a hydrated cation, Mⁿ⁺ [21].]

hidratado (H₃O⁺) é formado e os íons magnésio e cálcio são protonados fazendo com que essas soluções se tornem ácidas, conforme as reações:

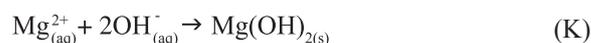
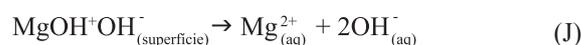
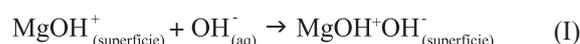


Para confirmar essa hipótese, foram feitas medidas de pH das soluções de CaCl₂.2H₂O e MgCl₂.6H₂O (solução sem MgO) com concentração de 2,72%-p, sendo obtidos os valores de 5,43 e 5,23, respectivamente. Isto comprovou: i) a acidificação do meio líquido; e ii) que a solução de CaCl₂ é menos ácida que a de MgCl₂. A partir dessas etapas de hidrólises, ao se acrescentar MgO_(s) nas soluções, ocorrem reações tanto no meio aquoso quanto na interface sólido/líquido, ou seja, na superfície das partículas, devido à

diferença de acidez e basicidade entre o óxido e o meio aquoso, como sugerido em [16]. Em pHs <11, a água atua como ácido e a magnésia como base. Após a protonação da superfície do MgO este torna-se positivamente carregado havendo a liberação de íons de OH⁻ para o meio, conforme:



Num segundo momento, as espécies negativas OH⁻ se aproximam da superfície positiva do MgO e se adsorvem fisicamente, levando ao enfraquecimento da ligação Mg²⁺ e OH⁻, a dissolução da magnésia e, conseqüentemente, a precipitação do Mg(OH)₂, conforme as reações:



Dessa forma, na presença de sais ácidos a hidratação do MgO aumenta a taxa de precipitação da brucita, devido ao aumento da solubilidade do MgO neste meio. De acordo com os resultados experimentais, o sinter de MgO apresentou menor grau de hidratação em relação ao cáustico, mesmo quando este foi hidratado por 7 dias. Esta menor reatividade desta fonte de magnésia se deve ao tratamento térmico a elevadas temperaturas empregado durante a produção deste material, o que permite que as imperfeições da estrutura gerada sejam reconstruídas, resultando em cristais maiores, menos contornos de grão e menor área superficial. Estes dados estão de acordo com trabalhos na literatura [17-19], que sugerem que em soluções ácidas (alta concentração de espécies H⁺_(aq)), o MgO cáustico avaliado apresenta maior solubilidade e, conseqüentemente, maior grau de hidratação. Comparando-se as eletronegatividades dos íons dos sais, sabe-se que a do cátion Mg²⁺ (1,3 Mg) é maior do que a do Ca²⁺ (1,1 Ca). A eletronegatividade do íon magnésio associado ao seu menor raio iônico, faz com que a força eletrostática entre o íon Mg²⁺ e as moléculas de água seja maior, promovendo uma atração mais efetiva entre estas espécies, dificultando a hidratação da magnésia em relação ao íon Ca²⁺. Outro fato a ser considerado é que a partir do momento em que os íons estão hidratados, eles possuem certo número de moléculas de água imediatamente próximas, distribuídos em esferas. Esse número é chamado número de hidratação e depende do tamanho e carga do cátion (Fig. 4) [22].

A Fig. 4 mostra a primeira e segunda esfera de hidratação do íon Mⁿ⁺, onde 4 moléculas de água são encontradas na 1ª esfera, indicando que o número de hidratação do íon Mⁿ⁺ é 4. Isto gera o íon [M(H₂O)₄]ⁿ⁺, que é circundado por uma outra esfera de moléculas de água parcialmente ordenadas por meio de forças eletrostáticas. Cátions com raios menores apresentam maior atração eletrostática entre o íon

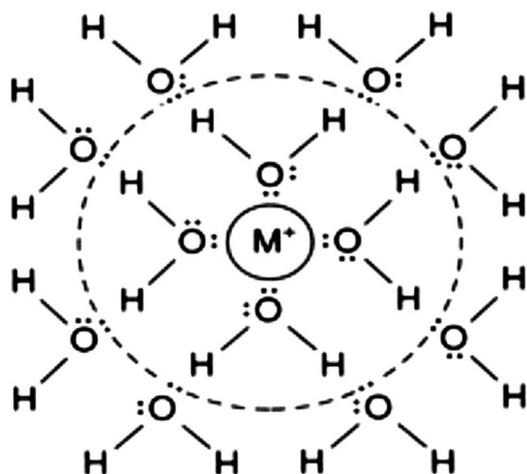


Figura 4: Primeira e segunda esfera de hidratação de um cátion [22].
[Figure 4: Primary and secondary hydration spheres of hydrated cation [22].]

e as moléculas de água, fazendo com que mais moléculas de água fiquem distribuídas em suas esferas de hidratação. Como os dois cátions têm a mesma carga, as diferenças no número de hidratação decorrem do raio do cátion: Mg^{2+} tem menor raio em relação ao Ca^{2+} e o número de hidratação do Mg^{2+} é 36, enquanto que o do cátion Ca^{2+} é 29 [22]. Devido a isto, o íon Mg^{2+} fica bem mais envolvido por moléculas de água em suas esferas de hidratação em relação ao íon Ca^{2+} , justificando um pequeno aumento da hidratação da magnésia na presença do aditivo $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Os resultados de expansão volumétrica aparente (EVA) para o sínter são mostrados em função do teor de aditivos (Fig. 5a) e do tempo de hidratação (Fig. 5b). Nas amostras contendo MgO cáustico não foi possível obter um controle das medidas de EVA em consequência do pronunciado trincamento e consequente desintegração do material. A EVA diminuiu à medida que se aumentou o teor de cloretos adicionados (Fig. 5a), sendo este efeito mais pronunciado para o $CaCl_2$. Como os cloretos de cálcio e de magnésio aceleram a hidratação da magnésia (Fig. 2), a dissociação dos íons Mg^{2+} e OH^- ocorre rapidamente no meio líquido e a nucleação do hidróxido de magnésio pode ser identificada tanto na superfície das partículas de MgO quanto no volume da suspensão supersaturada [23]. A atuação desses aditivos pode estar associada ao seu efeito em promover a ativação de um maior número de núcleos de brucita. Os principais locais favoráveis para a nucleação de uma nova fase são as superfícies dos contornos de grãos e esse processo depende tanto de variáveis do sistema (temperatura, pressão e volume), como também de características físicas das partículas onde a nucleação ocorre. Estas variáveis acarretam em modificações nas taxas de nucleação e crescimento, fazendo com que a velocidade da reação e o tamanho final dos novos cristais sejam controlados, o que pode ter ocorrido neste caso, justificando um alto grau de hidratação e uma diminuição da expansão [24, 25].

A Fig. 5b mostra o aumento da EVA com o tempo de

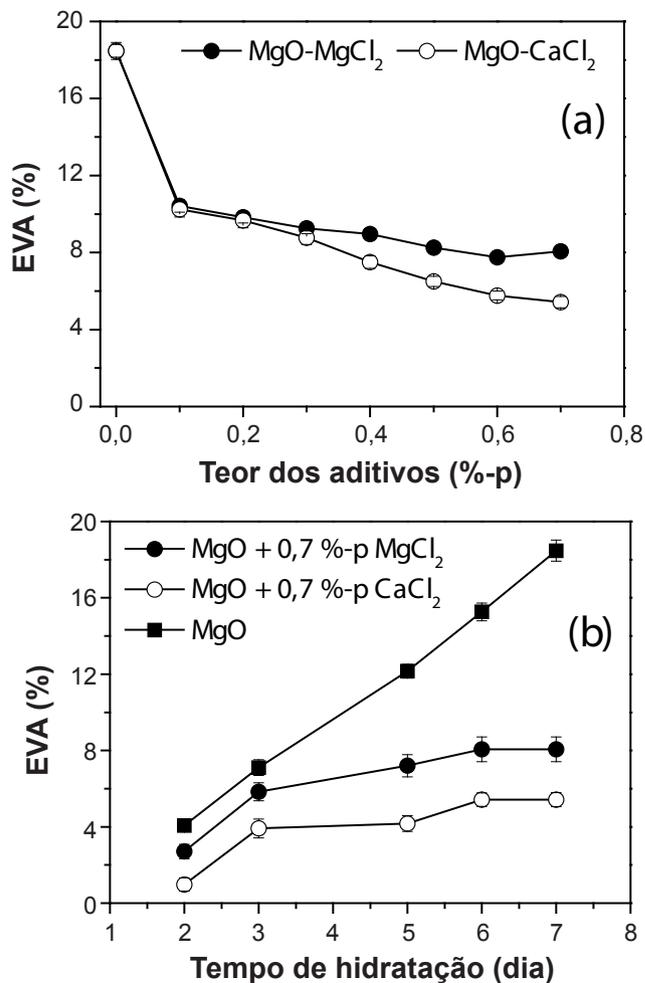


Figura 5: Evolução da expansão volumétrica aparente a 50 °C de suspensões à base de MgO do tipo sínter e contendo $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ou $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ em função de: (a) teor de aditivos (0-0,7%-p, 7 dias); e (b) tempo de hidratação (1-7 dias).

[Figure 5: Evolution of the apparent volumetric expansion at 50 °C of dead-burnt-based suspensions containing $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ or $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ as a function of: (a) additives content (0-0.7 wt%, 7 days); and (b) hydration time (1-7 days).]

hidratação do sínter de MgO, tanto para a amostra sem aditivos quanto para aquelas com a adição de 0,7%-p desses sais. A EVA foi mais pronunciada na amostra sem cloretos. No entanto, mesmo ocorrendo uma maior expansão com o aumento do tempo de hidratação, observou-se que a adição de cloretos reduziu consideravelmente os efeitos deletérios desta transformação (menor trincamento) quando comparada com a formulação sem aditivos. A Fig. 6 apresenta imagens das amostras obtidas após hidratação com água a 50 °C (em presença de umidade relativa de 80%) pelo período de 1 dia para o MgO cáustico e 7 dias para o sínter. Observam-se trincamentos por todo o material (sínter e cáustico) e o molde flexível expandiu conforme a tensão decorrente da expansão que acompanha o processo de hidratação do MgO.

A Fig. 7 mostra a aparência das amostras hidratadas dos dois tipos de MgO após a adição de 0,7%-p de cloretos. A comparação dos materiais indicou que mesmo com o aumento do grau de hidratação, ou seja, maior formação de

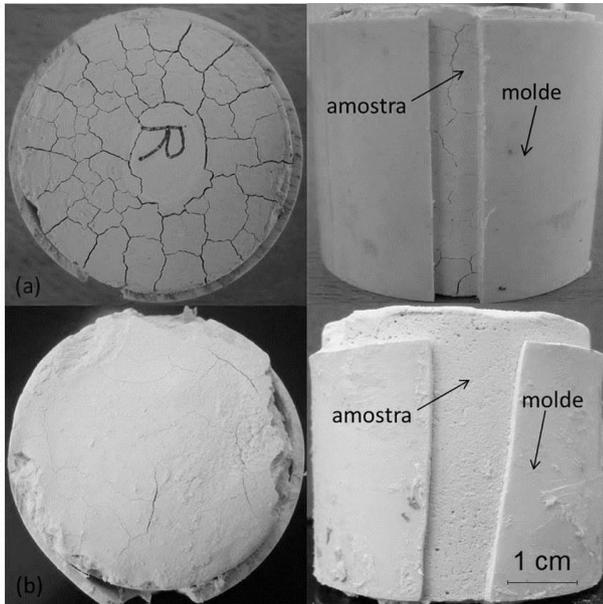


Figura 6: Imagens das amostras hidratadas a 50 °C (umidade relativa de 80%): (a) sínter de MgO depois de 7 dias; e (b) MgO cáustico depois de 1 dia.

[Figure 6: Images of MgO hydrated samples at 50 °C (relative humidity =80%) after expansion: (a) dead-burnt after 7 days; and (b) caustic after 1 day.]

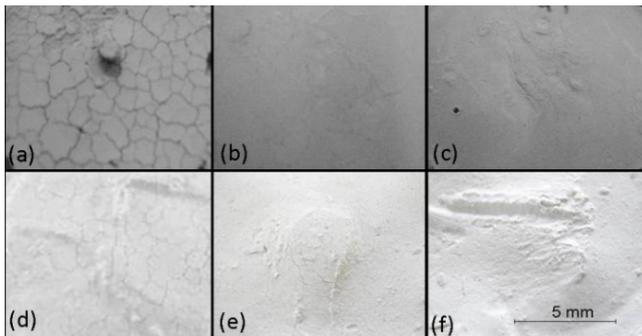


Figura 7: Amostras de MgO hidratadas a 50 °C e em presença de umidade relativa de 80%. Sínter de MgO hidratado durante 7 dias: (a) puro, e contendo (b) 0,7%-p $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, ou (c) 0,7%-p $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. MgO cáustico hidratado por 1 dia (d) puro, e contendo (e) 0,7%-p $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ou (f) 0,7%-p $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

[Figure 7: MgO samples hydrated at 50 °C and in an environment with relative humidity =80%. Dead-burnt MgO hydrated for 7 days (a) plain, and containing (b) 0.7 wt% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ or (c) 0.7 wt% $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Caustic magnesite hydrated for 1 day: (d) plain, and containing (e) 0.7 wt% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ or (f) 0.7 wt% $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.]

hidróxido de magnésio (Fig. 2), a intensidade do trincamento superficial foi menor para as composições aditivadas. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se os efeitos registrados na literatura para a adição de cloretos às suspensões de MgO, baseado no aumento de solubilidade do MgO [17], o qual permite que o $Mg(OH)_2$, embora formado em maior quantidade, seja acomodado de forma mais eficiente na porosidade da estrutura, reduzindo o dano por EVA (Fig. 5a). Essa análise sugere que a aplicação desses aditivos em concretos refratários pode vir a ser viável,

adequando o controle da expansão volumétrica aparente e da formação de trincas do material. Esta pode ser uma alternativa interessante para atenuar os problemas gerados pela hidratação do MgO em materiais refratários.

Os resultados de TG para as amostras de MgO hidratado com água a 50 °C, na presença de 80% de umidade relativa e com (0,7%-p de aditivos $CaCl_2$ ou $MgCl_2$) ou sem aditivos são mostrados na Fig. 8. Independentemente do sal e da composição, verificou-se uma perda de massa próximo a 98 °C para o MgO cáustico, devido a liberação de água livre, e outra mais significativa entre 300 e 425 °C associada à decomposição da brucita. Observou-se que a perda de massa ocorreu em menor intensidade para o sínter de MgO e aumentou com a adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Esses resultados são semelhantes àquelas do grau de hidratação obtidos pela técnica de calcinação em forno mufla (Fig. 2), destacando-se então que mesmo tendo sido realizados em condições distintas (na TG utilizou fluxo de ar sintético e o método da calcinação em forno mufla não há circulação do ar), as diferentes condições experimentais entre as duas técnicas ainda levaram à observação de comportamentos similares.

A Fig. 9 apresenta as micrografias dos dois tipos de MgO após o período de hidratação em água e com adição de 0,7%-p de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. O MgO cáustico hidratado em água (Fig. 9a) mostra uma estrutura com partículas na forma de plaquetas com contornos bem definidos, com aspecto uniforme e tendência à morfologia hexagonal, sem muitos aglomerados e conseqüentemente menor quantidade de vazios. Isto se deve à sua maior área superficial que favoreceu uma maior dissolução da magnésia e uma maior mobilidade dos íons Mg^{2+} e OH^- [26] com formação de grãos de maior tamanho em comparação ao sínter (Fig. 9b). Partículas de MgO com maior área superficial se hidratam mais facilmente devido à região dos

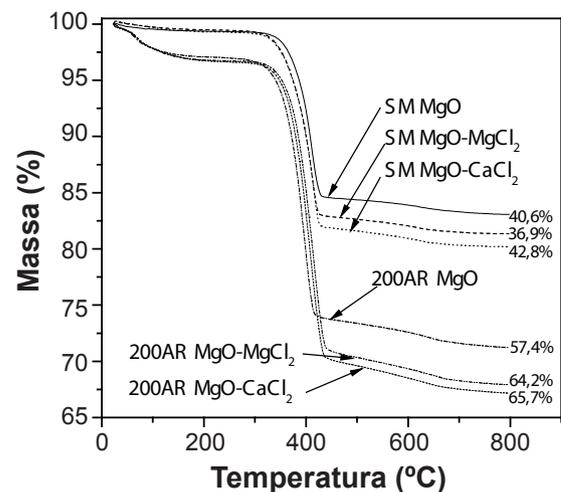


Figura 8: Perda de massa de suspensões hidratadas de magnésias (sínter ou cáustico) contendo 0,7%-p $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ou $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min.

[Figure 8: Mass loss of hydrated magnesia (dead-burnt or caustic) suspensions containing 0.7 wt% of $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ or $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ under a heating rate of 10 °C/min.]

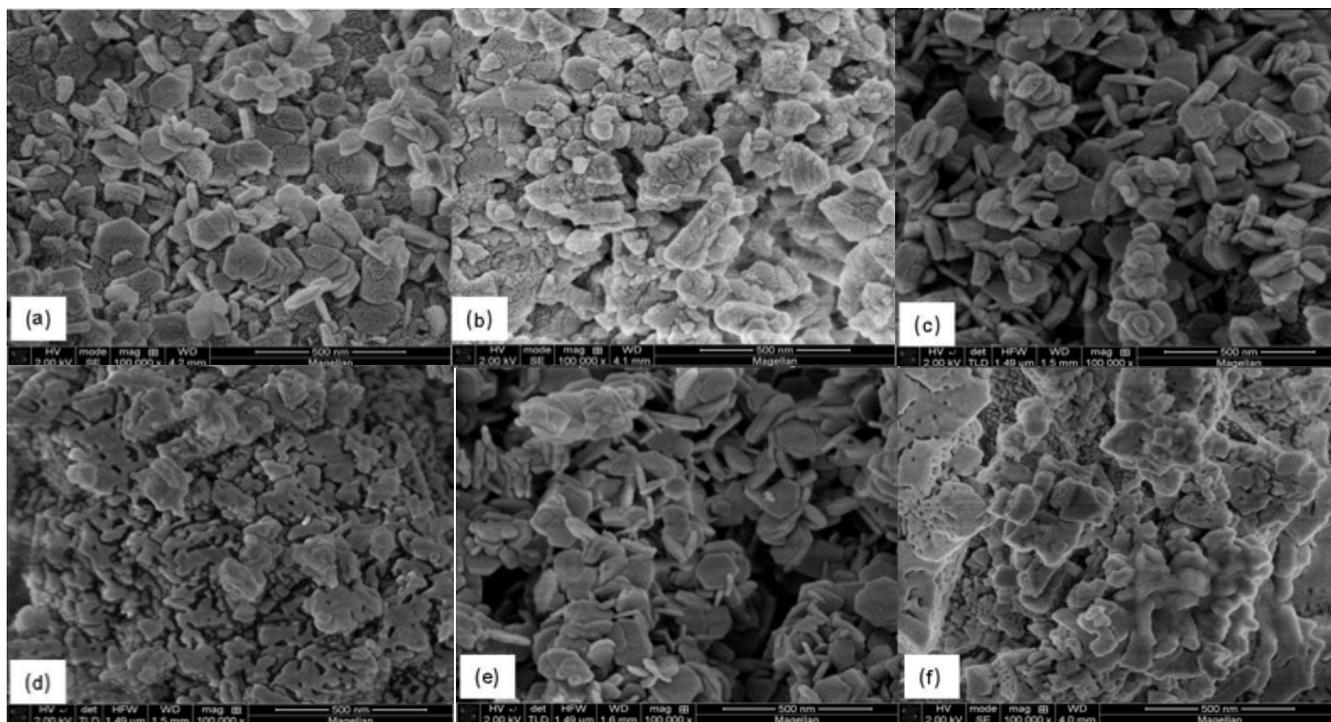


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formados: (a) após 1 dia de hidratação do MgO cáustico em água destilada, (b) após 7 dias de hidratação do sinter de MgO preparado em água destilada, ou (c) suspensão de MgO cáustico com 0,7%-p de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou (d) suspensão de sinter com 0,7%-p de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (e) suspensão de MgO cáustico com 0,7%-p de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (f) suspensão de sinter de MgO com 0,7%-p de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Todas as amostras foram mantidas a 50°C em ambiente com umidade relativa de 80%.

[Figure 9: Scanning electron microscopy images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals: (a) caustic magnesia hydration after 1 day when mixed with distilled water, (b) dead-burnt magnesia hydration after 7 days when mixed with distilled water, or (c) caustic magnesia suspension with 0.7 wt% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, or (d) dead-burnt magnesia suspension with 0.7 wt% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (e) caustic magnesia suspension with 0.7 wt% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or (f) dead-burnt magnesia suspension with 0.7 wt% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. All samples were kept at 50°C in presence of 80% relative humidity.]

contornos de grão ser preferencialmente atacada devido à sua maior energia livre [3]. Quando a primeira camada de hidróxido se forma, sua expansão volumétrica gera tensões que rompem as ligações no contorno de grão. Esse processo é conhecido como tempo de indução da hidratação e aumenta significativamente a área superficial disponível para reagir e facilitar a acomodação da expansão gerada na estrutura.

Na presença de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Figs. 9c e 9e, respectivamente, não se observou mudança significativa no formato das partículas em relação à referência (Fig. 9a), apenas uma aglomeração das plaquetas levando a uma estrutura desorganizada, devido à dissolução da magnésia [27]. Já a micrografia do sinter na presença da água (Fig. 9b) mostra que as partículas formadas possuem geometria irregular, levando a uma maior aglomeração do hidróxido na superfície do MgO . Na presença de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 9d) observa-se um aumento dos aglomerados em relação ao sinter sem aditivos. Adicionando-se $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 9f) observa-se um aumento das partículas aglomeradas quando se utiliza MgO com partículas com tamanho do grão maior, como no caso do sinter, levando a uma estrutura mais desorganizada com a formação de porosidade intragranular, semelhante a uma esponja. As alterações de morfologia dos cristais de brucita estão associadas aos aspectos cinéticos e fatores como a supersaturação, a temperatura, as condições

da mistura, presença de impurezas ou até mesmo o solvente utilizado [26]. No caso em estudo verificou-se que a presença do aditivo foi suficiente para as alterações na morfologia do material.

No sentido de confirmar os resultados da hidratação da magnésia, ensaios de difração de raios X foram efetuados para identificação das fases presentes nas amostras hidratadas. As Figs. 10a e 10b apresentam, respectivamente, os resultados para as amostras de magnésia (sinter ou cáustico) pura ou contendo 0,7%-p de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os quais confirmam os picos característicos das fases MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A hidratação de ambas magnésias na presença dos sais ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) resultou em aumento da intensidade dos picos de difração da brucita em comparação com as magnésias sem adição dos sais. Tal aumento é acompanhado por redução na intensidade dos picos de difração do óxido de magnésio, confirmando menor quantidade deste composto após a hidratação das magnésias. Os difratogramas também mostram que todas as formulações de sinter (Fig. 10a), com e sem adição dos sais, apresentaram intensidade do pico no plano (001) mais pronunciada do que as formulações da magnésia cáustica (Fig. 10b). Isto pode estar associado ao processo de calcinação em altas temperaturas do MgO sinter, sugerindo um maior ordenamento da estrutura cristalina.

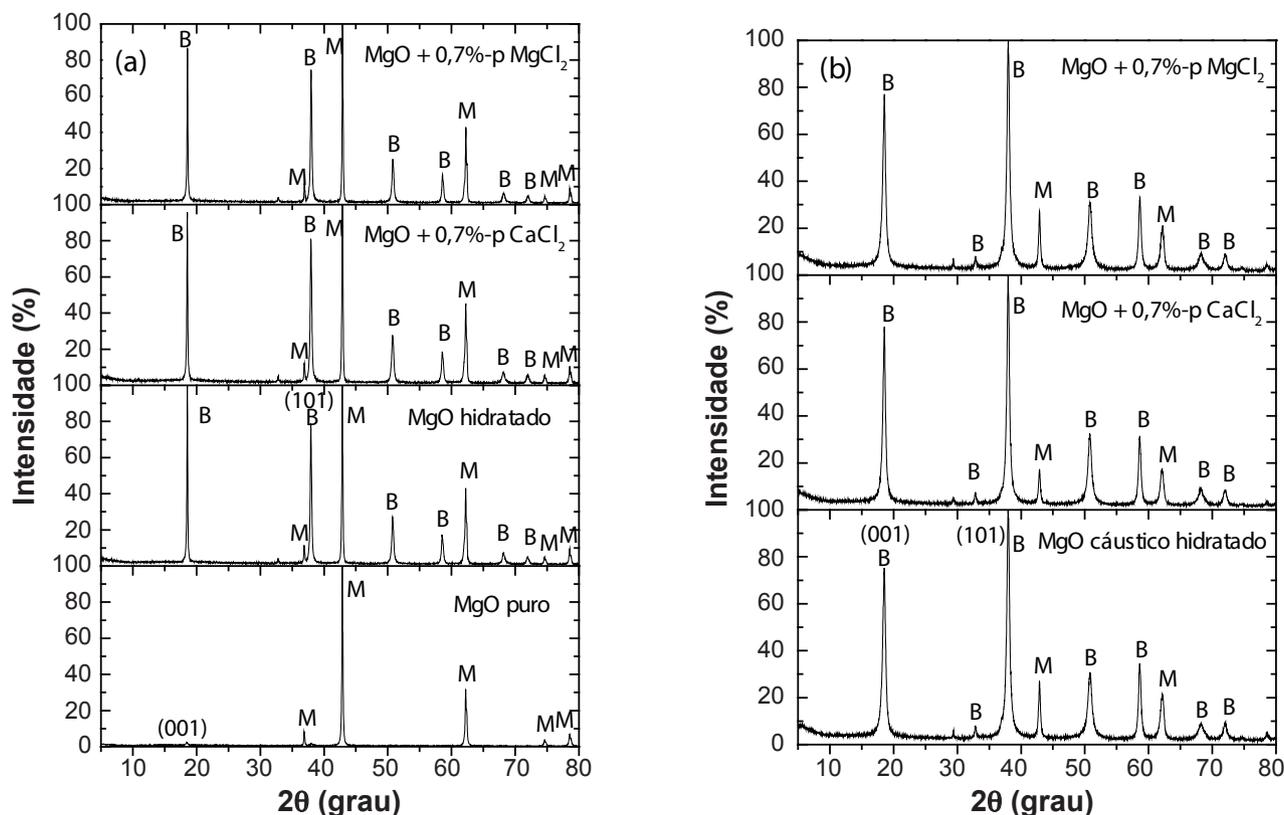


Figura 10: Difrátogramas de raios X para MgO como recebido, hidratado a 50 °C em água ou na presença de soluções contendo 0,7%-p de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: (a) sínter de MgO, hidratado por 7 dias e (b) MgO cáustico hidratado por 1 dia. M - MgO e B - brucita ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

[Figure 10: X-ray diffraction patterns for as received magnesia powder suspensions hydrated at 50 °C in water or in the presence of solutions containing 0.7 wt% or $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: (a) dead-burnt magnesia hydrated for 7 days, and (b) caustic MgO hydrated for 1 day. M - MgO, and B - brucite or $\text{Mg}(\text{OH})_2$.]

Tabela II - Parâmetros de rede e tamanho de cristalitos calculados para a brucita após a hidratação do MgO sínter (7 dias) ou cáustico (1 dia) a 50 °C e em ambiente com 80% de umidade relativa.

[Table II - Brucite lattice parameters and crystallite size calculated after dead-burnt (7 days) or caustic (1 day) magnesia hydration at 50 °C and in an environment with 80% of relative humidity.]

Tipo de magnésia	Composição	Parâmetro de rede, a (Å)	Parâmetro de rede, c (Å)	Tamanho de cristalito, L (nm)	Formação de brucita (%)
Sínter	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	3,1479	4,7741	72,70	60,49
	$\text{MgO} + 0,7\% \text{CaCl}_2$	3,1483	4,7770	62,70	60,15
	$\text{MgO} + 0,7\% \text{MgCl}_2$	3,1485	4,7769	65,70	60,26
Cáustica	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	3,1459	4,7739	18,70	89,52
	$\text{MgO} + 0,7\% \text{CaCl}_2$	3,1474	4,7773	20,60	89,48
	$\text{MgO} + 0,7\% \text{MgCl}_2$	3,1459	4,7760	18,80	89,85

A Tabela II mostra tanto para a magnésia caustica quanto para o sínter com ou sem os sais, os parâmetros de rede, frações de brucita transformada e tamanho de cristalito obtidas pelo software TOPAS R (Bruker, Alemanha), utilizando-se o método de Rietveld. Os valores destes parâmetros são sensíveis ao raio dos cátions presentes durante a hidratação do MgO, os quais mostraram que para os dois tipos de magnésias houve alterações destes quando

adicionados 0,7%-p de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ às suspensões, evidenciando a intercalação de íons Ca^{2+} (raio =0,99 Å) e Mg^{2+} (raio =0,66 Å) na estrutura cristalina do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e uma pequena expansão da rede [28]. A Tabela II também mostra que a formação da brucita na magnésia caustica com ou sem adição dos sais foi maior do que para o sínter. Esses resultados estão de acordo com o grau de hidratação mostrado na Fig. 2, em relação aos dois tipos de

MgO. Considerando-se a influência dos íons no processo de hidratação das magnésias, pode-se concluir que com a adição de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a influência de Ca^{2+} e Mg^{2+} na formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é mais eficaz do que o Cl^- , pois a substituição de OH^- por Cl^- é menos favorável termodinamicamente devido à grande diferença entre os raios iônicos [20, 23] (raio de $\text{OH}^- = 1,36 \text{ \AA}$ e raio de $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ \AA}$). Foi observado também que o tamanho de cristalito do MgO sinter é maior que o do cáustico, sem adição de sais. Como a temperatura de calcinação do MgO sinter é muito superior à do cáustico, isto explica o maior tamanho dos cristalitos do MgO sinter em relação ao MgO cáustico.

CONCLUSÕES

Os efeitos da adição dos sais $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na hidratação de diversos tipos de MgO (sinter ou cáustico) foram investigados levando-se em conta tanto o aspecto químico quanto físico. Do ponto de vista químico, sais solúveis com caráter ácido ao reagirem com a água dissociaram-se totalmente deixando a solução ácida ($\text{pH} < 7$), gerando íons de H_3O^+ . Adicionalmente, ao reagir com a magnésia ocorreu a reação ácido/base, dissolvendo a magnésia, conseqüentemente a sua hidratação. Esta rota foi comprovada pelo aumento do hidróxido de magnésio formado com o aumento do teor de sal adicionado em ambos os tipos de MgO. Quanto ao físico, a maior reatividade da magnésia cáustica causou a geração de grande quantidade de brucita e níveis elevados de expansão volumétrica aparente, praticamente para todos os teores de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionados e, conseqüentemente, houve trincamento na estrutura e sua posterior desintegração. Já nas amostras com o sinter de MgO na presença de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a brucita foi gerada na estrutura do MgO, deixando as amostras mais rígidas. Entretanto, a expansão volumétrica aparente (EVA) foi diminuída com a adição dos teores de sais, reduzindo a velocidade e os efeitos da hidratação do MgO, principalmente na formulação contendo 0,7%-p de ambos os sais após 7 dias de hidratação. Isto mostra que a presença dos sais torna o MgO mais solúvel em água, permitindo uma melhor acomodação na estrutura e conseqüentemente a redução no EVA. Observou-se ainda que esse efeito modificou a microestrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado: de uma estrutura com cristais muito pequenos e aglomerados nas amostras de MgO cáustico hidratado em água pura, para cristais maiores, individualizados e na forma de placas hexagonais para as amostras do MgO cáustico hidratado com a adição de sais de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Já a adição dos sais no sinter de MgO gerou partículas com geometria irregular e grande aglomeração do hidróxido. O espectro de difração de raios X de ambas as magnésias também evidenciaram que a hidratação das magnésias na presença dos sais $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi observada pelo aumento da intensidade dos picos de difração da brucita em relação às magnésias sem adição dos sais. Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem ainda que a adição de 0,7%-p de ambos os sais resultam menores

valores de EVA em relação à referência quando foram curadas de 2 a 7 dias, sendo que em 7 dias essa diferença foi mais efetiva (>55%). Isto mostra que se a hidratação das partículas de MgO for minimizada ou interrompida nos estágios iniciais do processamento, o efeito expansivo do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado pode ser reduzido, tornando os efeitos menos deletérios à resistência mecânica quando aplicados em concretos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da CAPES, Alcoa Alumínio e Magnesita Refratários S.A. na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Salomão, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* **33** (2007) 803.
- [2] G.K. Layden, G.W. Brindley, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 11 (1963) 518.
- [3] A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, *Taikabutsu Overseas* **16**, 3 (1995) 3.
- [4] A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida, *Taikabutsu Overseas* **17**, 2 (1996) 21.
- [5] A. Yoshida, T. Nemoto, A. Kaneyasu, *Proc. of UNITECR'03* (2003) 433.
- [6] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* **34**, 8 (2008) 1829.
- [7] B. Heidberg, T. Bredow, K. Littmann, K. Jug, *Mater. Sci.* **23**, 2 (2005) 501.
- [8] P. Brandão, G.E. Gonçalves, A.K. Duarte, *Refr. Appl. News* **3**, 2 (1998) 6.
- [9] P. Brandão, G.E. Gonçalves, A.K. Duarte, *Refr. Appl. News* **3**, 2 (1998) 9.
- [10] P. Brandão, G.E. Gonçalves, A.K. Duarte, *Refr. Appl. News* **8**, 6 (1998) 23.
- [11] L.F. Amaral, I.R. Oliveira, R. Salomão, E. Frollini, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* **36** (2010) 1047.
- [12] K.R. Janowski, R.C. Rossi, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 8 (1968) 453.
- [13] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* **35** (2009) 3117.
- [14] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **86**, 6 (2007) 9301.
- [15] L.F. Amaral, I.R. Oliveira, P. Bonadia, R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* **37** (2011) 1537.
- [16] S.D.F. Rocha, M.B. Mansur, V.S.T. Ciminelli, *J. Chem. Tech. Biotech.* **79**, 8 (2004) 816.
- [17] H. Jost, M. Braun, *Ch. Carus, Solid State Ionics* **101-103** (1997) 221.
- [18] A. Fedorocková, P. Rascman, *Chem. Eng. J.* **43** (2008) 265.
- [19] K.P. Matabola, E.M. van der Merwe, C.A. Strydom, F.J.W. Labuschagne, *J. Chem. Tech. Biotech.* **85** (2010) 1569.
- [20] D. Filippou, N. Katiforis, N. Papassiopi, K. Adam, J.

Chem. Tech. Biotech. **74** (1999) 322.

[21] G. Wulfsberg, *Principles of descriptive inorganic chemistry*, USB, California, USA (1987) 24.

[22] G. Wulfsberg, *Inorganic chemistry*, Un. Sci. Books, California (2000) 55.

[23] V.S.S. Birchal, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli, *Miner. Eng.* **13-15** (2000) 1629.

[24] J.J. Thomas, S. Musso, I. Prestini, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1 (2014) 275.

[25] T. Santos Jr., A.P. Luz, C. Pagliosa, V.C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2 (2016) 461.

[26] P.A. Meenan, S.R. Anderson, D.L. Klug, In: *Handbook of industrial crystallization*, 2nd Ed., Ed. A. Myerson, Butterworth-Heinemann (2002) 67.

[27] P. Wang, C. Li, H. Gong, H. Wang, J. Liu, *Ceram. Int.* **37** (2011) 3365.

[28] Q.L. Wu, L. Xiang, Y. Jin, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 2387. (Rec. 28/11/2016, Rev. 13/02/2017, Ac. 26/03/2017)

