

Ligantes hidráulicos e a hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários

(Hydraulic binders and magnesium oxide hydration in refractory castables)

R. Salomão^{1,2}, L. R. M. Bittencourt³, V. C. Pandolfelli¹

¹Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676. S. Carlos, SP 135656-905

²Universidade Federal do ABC, R. Catequese 242, Santo André, SP 09090-400

³Magnesita S.A., Praça Louis Ensck 240, Contagem, MG

vicpando@power.ufscar.br, rafael.salomao@ufabc.edu.br

Resumo

A presença de cimento de aluminato de cálcio e alumina hidratável pode afetar significativamente o comportamento de hidratação do óxido de magnésio (MgO) em suspensões aquosas. Entre outros efeitos, destaca-se a formação do composto conhecido como hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), que pode potencializar ou inibir os danos causados pela hidratação do MgO, dependendo da quantidade em que é gerado. Este trabalho investigou como a presença desses ligantes afeta a hidratação do MgO e suas conseqüências em formulações de concretos refratários usando testes de hidratação-desidratação, medidas de pH, expansão volumétrica aparente, resistência à tração por compressão diametral e porosidade. Por meio de comparações com composições de referência sem-ligante e sem-ligante-e-sem-MgO, foi verificado que os efeitos danosos da hidratação do MgO podem ser significativamente reduzidos por meio do ajuste do tipo e do teor de ligante aos concretos.

Palavras-chave: concretos refratários, cimento de aluminato de cálcio, alumina hidratável, óxido de magnésio, técnicas anti-hidratação.

Abstract

The presence of calcium aluminate cement and hydratable alumina can significantly modify the magnesia sinter hydration behavior in aqueous suspensions. As a consequence of these studies, the present paper investigates how these binders content could affect magnesia hydration in refractory castables using hydration-dehydration tests, pH, AVE, mechanical strength and porosity measurements. Besides this, because for these materials the aspects related to mechanical strength, porosity and refractoriness also must be taken into account, binder-free, magnesia-free and magnesia-and-binder-free samples were also tested as references. It was found out that the deleterious effects of magnesia hydration can be greatly minimized by the binder content.

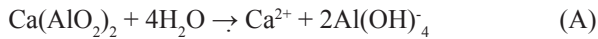
Keywords: Refractory castables, calcium aluminate cement, hydratable alumina, magnesia hydration, anti-hydration technique.

INTRODUÇÃO

Concretos refratários contendo sínter de MgO apresentam importantes atributos tecnológicos como elevada refratariedade e resistência a corrosão por escórias alcalinas e ao dano por choque térmico, devido à formação de espinélio ($MgAl_2O_4$) [1]. No entanto, o MgO também reage facilmente com água, gerando hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) ou brucita [2-5]. Se essa reação ocorrer antes do enrijecimento do concreto (durante o período de estocagem do sínter ou durante a mistura com água), ela pode gerar porosidade após a decomposição da brucita, durante o primeiro aquecimento (400-600 °C), reduzindo a resistência mecânica do material [5]. Por outro lado, se ocorrer durante a cura e secagem, a expansão volumétrica de até 3 vezes que acompanha a reação de hidratação pode gerar tensões mecânicas e danos mecânicos à estrutura, conhecidos como expansão volumétrica aparente (EVA) [4, 6]. A literatura sugere que,

com o uso de técnicas anti-hidratação para o MgO (TAHM), esse efeito colateral pode ser reduzido e os benefícios da adição de MgO maximizados [5-7]. Entre aquelas melhor descritas, o controle do teor e tipo de ligante utilizado [8, 9] destaca-se como uma das mais eficazes. O cimento de aluminato de cálcio (CAC) e as aluminas hidratáveis (AH) são os ligantes hidráulicos mais utilizados em formulações de concretos refratários, garantindo resistência mecânica adequada para desmoldagem, até a sinterização do material. Essa técnica está relacionada às reações que ocorrem quando eles se hidratam em presença de MgO. O CAC inicialmente se dissolve em água, liberando íons Ca^{2+} , Al^{3+} e OH^- . Após um período de saturação, esses íons se combinam para formar hidratos de aluminato de cálcio (como $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, CAH_{10} , ou $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, C_3AH_6), que se precipitam, restringindo o movimento das partículas e enrijecendo a estrutura [10-12]. Durante esse processo, um significativo aumento no pH do concreto é observado (equações A e

B) [11, 12]. Pelo princípio do deslocamento de equilíbrio químico, o excesso de íons OH^- favorece a hidratação do MgO , como mostrado na Equação C [2, 3]:



Testes realizados em suspensões aquosas de CAC e sínter de MgO mostraram que quanto maior o teor de CAC na formulação, maior o aumento de pH e a quantidade de brucita formada, para uma mesma condição de tempo-temperatura (7 dias, a 50 °C, em ambiente úmido) [8]. Conseqüentemente, para composições com reduzido teor de CAC, menores níveis de EVA foram observados.

A alumina hidratável é composta por uma fase meta-estável e de alta área superficial (acima de 100 m²/g) do óxido de alumínio, conhecida como alumina- ρ . Em contato com água, ela se solubiliza parcialmente, gerando um gel de boemita (AlOOH) e pseudo-boemita. Esse gel reduz drasticamente a porosidade da estrutura e após 1 ou 2 h (acima de 20 °C) ele se cristaliza como baierita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ligando as partículas [13,14]. Quando testada nas mesmas condições que o CAC, diferentes comportamentos foram observados [9, 15, 16]. Acima de um certo teor de AH (5%peso), nenhuma evidência de hidratação do MgO foi detectada. Nesse caso, dois efeitos contribuíram para interromper essa reação: 1) a hidratação da AH afeta menos significativamente o pH da suspensão 2) a liberação de íons Al^{3+} permite a formação

de uma camada insolúvel e protetora de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O})$) [17, 18] na superfície das partículas de MgO , reduzindo a velocidade de hidratação [9]. Com base nessas investigações [8, 9], o presente trabalho teve como objetivo verificar a eficácia do controle do tipo e teor de ligante como técnica anti-hidratação para o MgO em formulações de concreto refratário. Uma composição de concreto contendo sínter de MgO e diferentes teores de CAC ou AH foi avaliada por meio de testes de hidratação, de expansão volumétrica aparente e termogravimetria. Além disso, como nesses materiais a variação do teor de ligante pode afetar significativamente suas propriedades mecânicas, porosidade e refratariedade, composições de referência sem MgO também foram testadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma composição de concreto refratário contendo 6%peso de sínter de MgO (Magnesita S.A., Brasil), 18%vol. de água (em relação à massa seca de concreto) e diferentes quantidades de cimento de aluminato de cálcio (CA14M, Almatís, EUA, 0-12%peso) ou alumina hidratável (Alphabond 300, Almatís, EUA, 0-6%peso) foi empregada nos testes (a AH só foi adicionada até teores de 6%peso devido ao elevado consumo de água que ocasiona na mistura). Amostras de referência onde o MgO foi substituído por alumina calcinada (AC) com granulometria equivalente também foram testadas nas mesmas condições. Detalhes das composições testadas podem ser encontrados na Tabela I.

A adição de água e a mistura foram realizadas em um misturador planetário, durante 10 min. As formulações

Tabela I - Composições de concreto refratário utilizadas.

[Table I - Refractory castables compositions.]

Componentes	Matérias primas		%peso		
			Contendo ligante e MgO	Com ligante e sem MgO *	
Matriz ($D_p < 100 \mu\text{m}$)	Composições com CAC	Alumina calcinada (A1000SG, EP 1000) ^a	15-3	21-9	
		Cimento de aluminato de cálcio (CA14M) ^a	0-12	0-12	
		MgO ($D_{50} = 15 \mu\text{m}$, 98%peso MgO) ^b	6	0	
		Aditivos	Água	5,3-5,5 [18%volume]	5,5 [18%vol.]
			Dispersante (Poli(etileno glicol)) ^d	0,2	0,2
	Composições com AH	Alumina calcinada (A1000SG, EP 1000) ^a	15-9	21-15	
		Alumina hidratável (Alphabond 300) ^a	0-6	0-6	
		MgO ($D_{50} = 15 \mu\text{m}$, 98%peso MgO) ^b	6	0	
		Aditivos	Água	5,5-6 [18%volume]	5,5-5,7 [18%vol.]
			Dispersante (polietileno glicol) ^d	0,4	0,2
Agregados ($D_p \geq 100 \mu\text{m}$)	Alumina eletrofundida branca ^c		79	79	

^aAlmatís (EUA); ^bMagnesita S.A. (Brasil); ^cElfusa (Brasil); ^dBayer (Alemanha); * Composições de referência

foram moldadas sob vibração na forma de cilindros de 40 mm x 40 mm, para os testes de secagem e hidratação e medidas de resistência à tração por compressão diametral e porosidade, e 70 mm x 70 mm, para a avaliação da expansão volumétrica aparente. O período inicial de cura foi realizado em uma câmara climatizada Vöetsch 2020 a 8 °C durante 24 h. Essas condições foram aplicadas para assegurar um valor mínimo de resistência mecânica dos concretos para desmoldagem e, ao mesmo tempo, que não houvesse hidratação significativa do MgO [4]. O teste de hidratação consistiu em manter as amostras a 50 °C em ambiente úmido durante 7 dias. Durante esse período, a resistência à tração por compressão diametral, a porosidade, o perfil de desidratação e a expansão volumétrica aparente foram avaliados a cada 24 h. Em paralelo, logo após a mistura, o pH dos concretos foi monitorado a cada 10 s durante 24 h em temperatura ambiente (25 °C).

Os testes de desidratação foram conduzidos até 600 °C em amostras verdes, com taxa de aquecimento 10 °C/min e um aparato termogravimétrico [19]. Variações de massa e no perfil de temperatura no interior do forno e na superfície das amostras foram simultaneamente registradas. A taxa de perda de massa percentual (dW/dt, %/min) em uma certa temperatura foi utilizada na avaliação do comportamento de desidratação [4, 6, 19].

O teste de EVA consiste em medir as dimensões de amostras cilíndricas de 70 x 70 mm, exposta à umidade, durante 7 dias, em uma dada temperatura. A EVA é calculada considerando-se o volume inicial das amostras como referência e pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$V_i = H_i \times (D_i - 2t)^2 / 4 \quad (D)$$

$$EVA = 100 \times (V_E - V_0) / V_0 \quad (E)$$

A expressão D é usada para calcular o volume das amostras em um tempo particular, onde V_i é o volume, H é a altura, D é o diâmetro e t a espessura da parede do molde. Para o parâmetro EVA, V_0 é o volume inicial da amostra e V_E o correspondente após a hidratação e expansão. Uma descrição detalhada da técnica e sua utilização pode ser encontrada na literatura [4, 6, 8, 9].

As medidas de resistência à tração por compressão diametral foram realizadas por meio de compressão diametral, de acordo com a norma ASTM C496-96, em um equipamento MTS TestStar II, com taxa de aplicação de carga constante de 42 N/s. A porosidade das amostras foi medida utilizando-se o método de imersão em querosene. Ambas técnicas usaram amostras previamente secas a 110 °C durante 24 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concretos contendo sinter de MgO e cimento de aluminato de cálcio

A termogravimetria tem sido utilizada em diversos

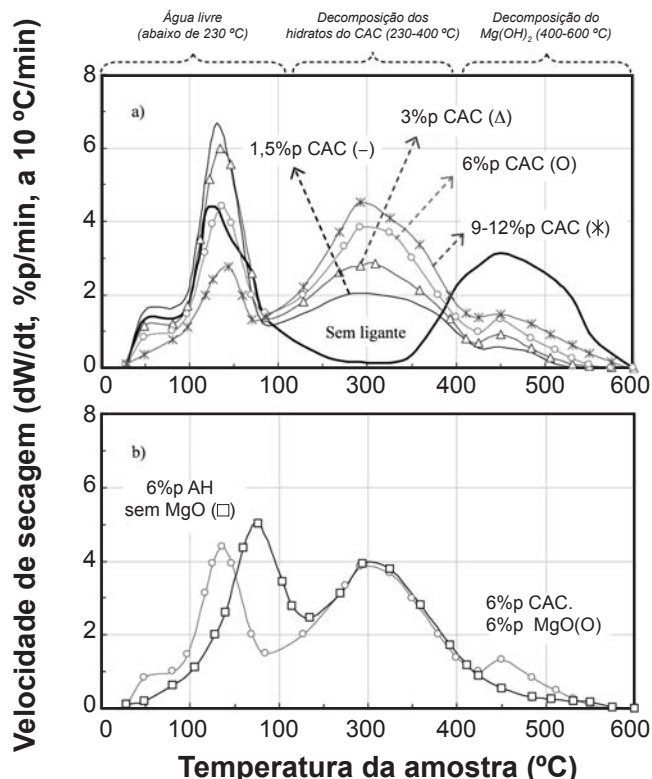


Figura 1: Termogravimetria dos concretos contendo a) 6% peso de sinter de MgO e diferentes teores de CAC e b) 6% peso de CAC e sem MgO (após 7 dias a 50 °C em ambiente úmido).

[Figure 1: Thermogravimetry of castables containing a) 6 wt.% of MgO sinter and different amounts of calcium aluminate cement and b) 6 wt.% of calcium aluminate cement and no MgO (after 7 days at 50 °C in humid environment).]

trabalhos para acompanhar a hidratação/desidratação do MgO em suspensões e concretos [4, 5, 8, 9]. As curvas de perda de massa em função da temperatura para sistemas contendo CAC e MgO geralmente são compostas por 4 picos principais [4]. Aqueles que ocorrem abaixo de 230 °C representam a saída da água não-quimicamente ligada ou água livre [19]. Os verificados em temperaturas superiores estão relacionados à decomposição dos compostos hidratados do CAC (230-400 °C) [4, 19] e brucita (400-600 °C) [2-4]. As áreas sob esses picos são proporcionais à massa de água liberada nesses intervalos de temperatura e, conseqüentemente, à quantidade de hidratos do CAC e brucita gerados durante o período de cura. A Fig. 1 mostra a termogravimetria das amostras de concretos contendo diferentes teores de CAC após 7 dias a 50 °C em ambiente úmido.

Pode-se observar que, com o aumento do teor de CAC, mais hidratos ($3CaO \times Al_2O_3 \times 6H_2O$ e $Al(OH)_3$, neste caso [12, 20, 21]) e brucita foram formados, reduzindo a quantidade de água livre nas amostras (a amostra sem ligante será analisada nas próximas seções). Como todas as amostras continham uma mesma quantidade de sinter de MgO, esses resultados indicam que, devido ao aumento da quantidade de CAC, a velocidade de hidratação do MgO foi significativamente

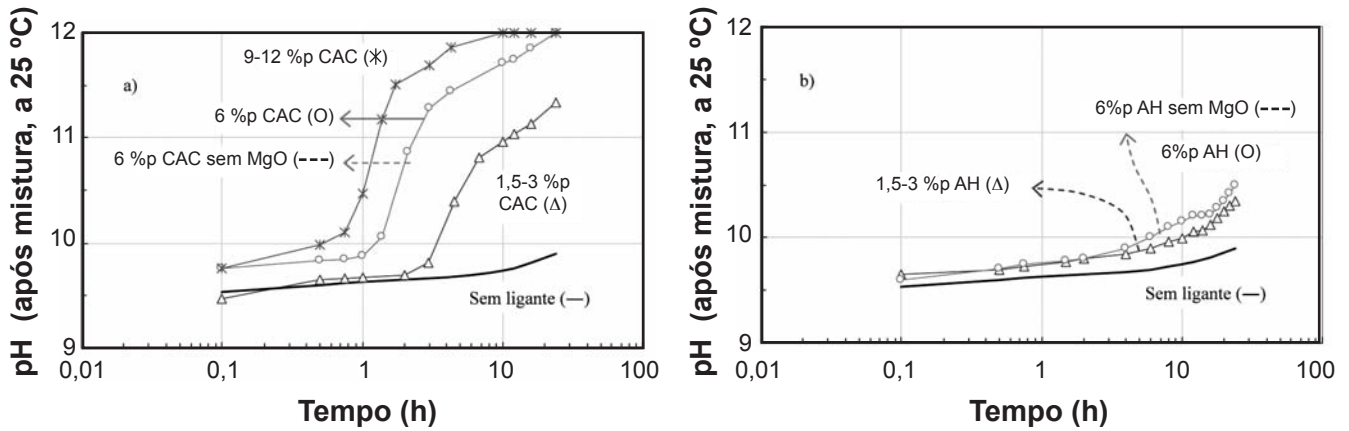


Figura 2: Variação do pH dos concretos contendo síter de MgO preparados com diferentes teores de a) CAC ou b) AH (as linhas pontilhadas representam os dados referentes às amostras de referência sem MgO).

[Figure 2: pH values for castables containing MgO sinter and different amounts of a) calcium aluminate cement or b) hydratable alumina (the dotted lines highlight the results obtained for the MgO-free reference compositions).]

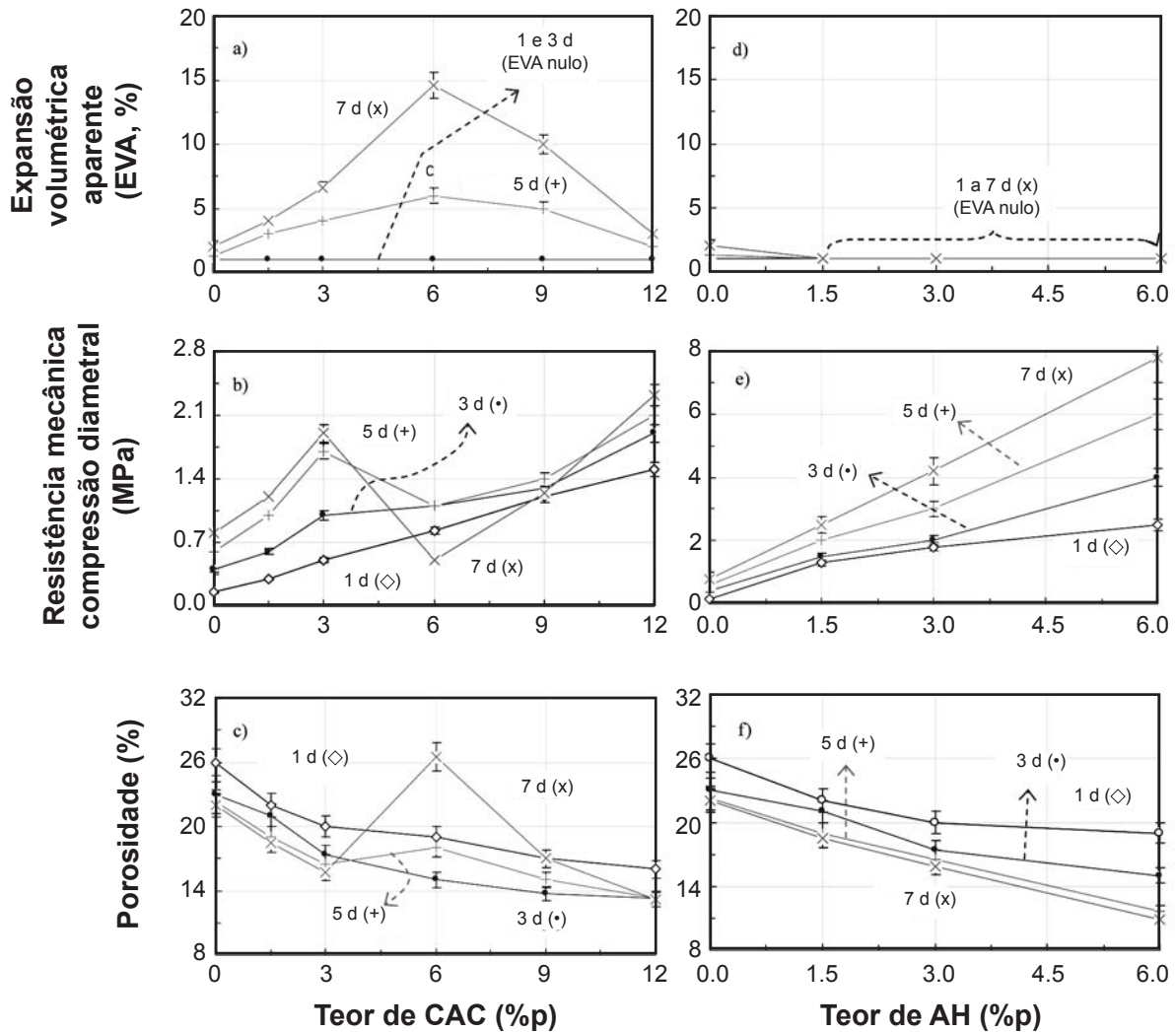


Figura 3: Efeito do teor de CAC ou AH na expansão volumétrica aparente (a, d), resistência mecânica (b, e) e porosidade (c, f) (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido).

[Figure 3: Effect of the amount of calcium aluminate cement or hydratable alumina on the apparent volumetric expansion (a, d), mechanical strength (b, e) and porosity (c, f) (during 7 days, at 50 °C, in humid environment).]

aumentada. Esse comportamento pode ser associado à evolução do pH dos concretos após a mistura (Fig. 2).

Pode ser observado na Fig. 2a que todas as composições com CAC (inclusive as referências sem MgO) apresentaram um valor inicial de pH da ordem de 9,7. Após um período de indução inicial o pH começou a aumentar, estabilizando em valores significativamente superiores. Quanto maior o teor de cimento, mais rapidamente o aumento de pH ocorreu e maior o nível atingido após 24 h. Resultados similares podem ser encontrados na literatura, associados ao comportamento de dissolução dos íons Ca^{2+} , Al^{3+} e OH^- na água [11, 12]. Como valores de pH elevados aumentam a força motriz para hidratação do MgO, os resultados das Figs. 1a e 2a podem ser relacionados, indicando que, também em concretos refratários, a presença de grande quantidade de CAC pode aumentar a velocidade de formação da brucita. No entanto, em concretos refratários, o teor de brucita gerado não pode ser visto como a única variável que contribui para o desenvolvimento da EVA. A hidratação do CAC começa após algumas horas após a mistura, enquanto a do MgO, pode levar alguns dias, dependendo das condições de cura [4]. Essa diferença de velocidade de hidratação pode causar 2 efeitos importantes: 1) A hidratação do CAC e o correspondente aumento de pH não foram afetados significativamente pela presença do MgO (Figs. 2a e 2b, linhas pontilhadas); 2) A rápida redução de porosidade e a conseqüente consolidação da estrutura dos concretos diminuíram o espaço disponível para acomodar a brucita gerada. Devido a isso, estabelece-se uma competição entre o volume extra gerado na hidratação do MgO e a redução de porosidade e o aumento de resistência mecânica necessária para prevenir os danos à estrutura. Nas Figs. 3a, 3b, 3c e 4a, respectivamente, os resultados dessa competição são avaliados considerando a evolução da EVA, resistência à tração por compressão diametral e porosidade para amostras de concreto contendo MgO e diferentes teores de CAC (0-12%peso), em função do tempo de cura (até 7 dias, a 50 °C, em ambiente úmido).

Para as amostras contendo 1,5-3 e 12%peso de CAC, podem ser observados menores valores de EVA e aumentos de resistência à tração por compressão diametral e redução de porosidade com o tempo de cura; para aquelas com 6 e 9%peso, por outro lado, observou-se uma significativa deterioração das propriedades após o quarto dia de exposição. Nas amostras sem MgO (Fig. 4a), verificou-se que quanto maior o teor de CAC maior a resistência à tração por compressão diametral, sem que aumento de porosidade e EVA fossem verificados. Para as amostras com baixo teor de CAC (1,5-3%peso), os reduzidos níveis de EVA podem ser explicados considerando-se que, apesar da baixa resistência obtida, a pequena quantidade de brucita gerada pôde ser facilmente acomodada na porosidade da estrutura. Aquela com o maior teor de CAC (12%peso) apresentou elevado grau de hidratação do MgO e redução de porosidade, no entanto, apesar disso, os valores de EVA observados foram os menores entre as amostras com CAC, devido à elevada resistência alcançada. Em cada um desses casos, uma

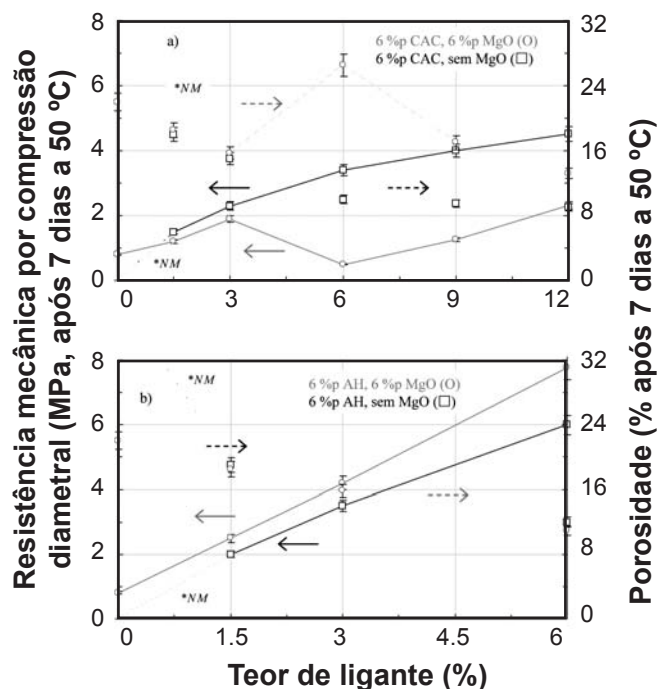


Figura 4: Resistência mecânica e porosidade dos concretos sem MgO contendo 6%peso de a) CAC ou b) AH (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido) (*NM = não mensurável). [Figure 4: Mechanical strength and porosity of MgO-free castables containing 6 wt.% of a) calcium aluminate cement or b) hydratable alumina (after 7 days, at 50°C, in humid environment) (*NM = measurement not possible).]

das variáveis que contribuem para minimizar a EVA foi otimizada (respectivamente, menor teor de brucita gerada e elevada resistência à tração por compressão diametral mecânica). Para as amostras com teores médios de CAC (6-9%peso), por outro lado, a combinação de pH alcalino, elevado grau de hidratação do MgO, redução significativa de porosidade nos primeiros dias e níveis intermediários de resistência à tração por compressão diametral favoreceu a EVA e a deterioração da estrutura. Esses resultados indicam que o controle do teor de CAC nas formulações de concreto pode reduzir, porém não eliminar totalmente, os efeitos deletérios da hidratação do MgO. No entanto, os benefícios do uso de baixos (abaixo de 6%peso) ou elevados (acima de 9%peso) teores de CAC devem ser cuidadosamente considerados devido aos efeitos colaterais que podem introduzir. Os concretos ultra-baixo teor de cimento (UBTC) são bastante sensíveis à variações na etapa de cura e aquecimento inicial devido à baixa resistência mecânica desenvolvida [19-22] e requerem a adição de aditivos de secagem, como fibras poliméricas, para reduzir os riscos de explosão [23]. As formulações com alto teor de cimento, por outro lado, podem ter sua refratariedade reduzida devido ao teor excessivo de CaO [1]. Com base nessas considerações, é razoável supor que o controle do teor de CAC poderia gerar melhores resultados se fosse aplicada em combinação com outras técnicas anti-hidratação, como por exemplo, a adição de agentes quelantes [6].

Concretos contendo sinter de MgO e alumina hidratável

O comportamento de secagem dos concretos ligados com AH difere significativamente daqueles contendo CAC [23, 24]. Devido aos baixos níveis de porosidade e permeabilidade da estrutura, durante a secagem dos concretos com AH a liberação de água livre e a decomposição dos compostos hidratados formados se fundem em um único estágio (entre a temperatura ambiente até por volta de 300 °C); entre 300-500 °C, a baierita se decompõe [24]. Considerando esses aspectos, pode-se observar na Fig. 5a que houve diferenças pouco significativas entre os resultados de termogravimetria para as amostras com diferentes teores de AH (1,5-6% peso, Fig. 5a), relacionadas com as reações de decomposição que ocorrem abaixo de 300 °C. A comparação com a amostra de referência (Fig. 5b) mostra que não houve hidratação significativa do MgO e que essas mudanças foram introduzidas principalmente pela variação do teor de AH (devido à geração de grande quantidade de boemita e redução de permeabilidade).

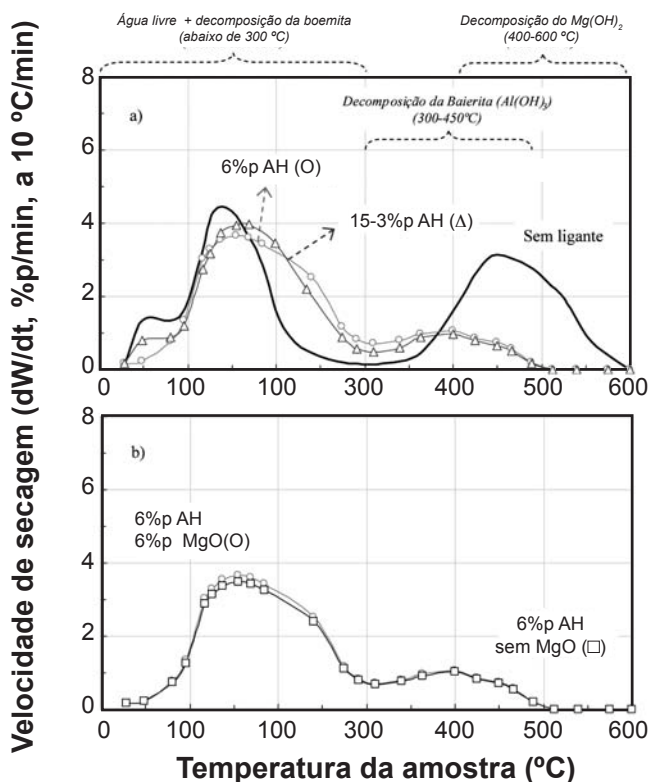


Figura 5: Termogravimetria de concretos contendo a) 6% peso de sinter de MgO e diferentes teores de AH e b) 6% peso de AH sem MgO (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido).

[Figure 5: Thermogravimetry of castables containing a) 6 wt.% of MgO sinter and different amounts of hydratable alumina and b) 6 wt.% of hydratable alumina and no MgO (after 7 days, at 50 °C, in humid environment)]

Ao mesmo tempo em que nenhuma EVA significativa foi observada (Fig. 3d), foram obtidos níveis de resistência à tração por compressão diametral (Fig. 3e) até 2,5 vezes superiores e com menores porosidades (Fig. 3f) que a composição equivalente com CAC e 25% mais resistente que a amostra

de referência sem MgO (Fig. 4b). Esses pontos indicam que, por meio da substituição do CAC por AH, não apenas a hidratação do MgO e seus efeitos podem ser minimizados, mas interessantes benefícios foram obtidos em relação às propriedades mecânicas do concreto, como registrado em outros trabalhos [25]. Esse comportamento pode ser atribuído a dois efeitos principais. Inicialmente, como visto na Fig. 2b, pode ser observado que a adição de AH não alterou o pH dos concretos tão significativamente quanto o CAC, reduzindo assim a força motriz para hidratação do MgO. Além disso, a combinação de sinter de MgO e AH produz uma pequena quantidade de hidrotalcita (HTC). A HTC é formada quando a razão de íons Mg^{2+} e Al^{3+} está próxima de 3:1 (outras relações geram HTC mais boemita ou brucita [17, 18]) e, devido a isso, se forma preferencialmente na superfície das partículas de MgO [9, 16, 25]. Devido à sua baixa solubilidade em ambiente alcalino e à presença de ligações tipo pontes de hidrogênio, ela atua como camada protetora na superfície do MgO ao mesmo tempo que liga fortemente as partículas da matriz. Uma vez formada, não há mais íons Mg^{2+} disponível na suspensão e a geração de HTC é interrompida. Como a quantidade de HTC gerada nessas condições está abaixo do limite detectável pelo equipamento de termogravimetria empregado (na literatura, DRX qualitativa foi utilizada para esse fim [9]), nenhuma diferença significativa foi observada no comportamento de secagem dos concretos. Comparando com as composições com CAC, o controle do teor de AH gera importantes benefícios, com pequenos efeitos colaterais. 1) Para os maiores teores de AH, quantidades extras de água e dispersantes (de 5,5 para 6% peso e 0,2 para 0,4% peso, respectivamente) tiveram que ser adicionados à formulação para melhorar a fluidez do concreto. 2) Os conhecidos problemas relacionados à explosões durante os estágios iniciais do aquecimento de concretos ligados com AH podem ser resolvidos utilizando-se fibras poliméricas como aditivos de secagem [23, 24]. No entanto, a ausência de CaO em sua composição pode favorecer significativamente a refratariedade do material [25].

Concretos contendo MgO sem ligante

A composição sem ligante apresentou um comportamento inesperado e potencialmente útil. Observando-se os resultados apresentados nas Figs. 1, 3 e 4, pode-se notar que, apesar do elevado grau de hidratação do MgO (mais elevado entre todas as amostras testadas), a amostra sem ligante apresentou baixos valores de EVA e aumento de resistência à tração por compressão diametral e redução de porosidade contínuos com o tempo de cura. Como nenhum ganho de resistência significativo foi observado na amostra sem ligante e sem MgO (amostras não puderam ser desmoldadas, Fig. 4), é razoável supor que a hidratação do sinter de MgO tenha gerado algum efeito ligante. Dois pontos importantes podem ser ressaltados: 1) O elevado grau de hidratação do sinter de MgO apresentado pela amostra sem ligante pode ser associado à grande disponibilidade de água para reação (sem competições com o CAC ou AH) e à ausência de íons Al^{3+} para forma hidrotalcita; 2) Composições sem ligante (também conhecidas como zero-cimento) geralmente

apresentam elevada porosidade, como descrito na literatura e detectado na Fig. 3c. Em concretos contendo ligantes como o CAC e a AH, uma porção significativa da porosidade é ocupada pelos hidratos formados, tornando a estrutura desses materiais altamente sensível a deformações. Nesses casos, a expansão volumétrica que segue a hidratação do MgO não pode ser convenientemente acomodada e as tensões de compressões geram a EVA e danos mecânicos. Na composição sem ligante, por outro lado, o efeito oposto pôde ser observado: existe grande disponibilidade de espaço para acomodar o volume gerado na hidratação do MgO e a falta de resistência mecânica permite que pequenos movimentos de acomodação interna ocorram sem EVA. Finalmente, o preenchimento dos poros da estrutura com brucita leva a pequenos, porém significativos, ganhos de resistência mecânica. Esses resultados possuem um importante apelo tecnológico, pois sugere que é possível o desenvolvimento de um ligante magnésiano. Esse ponto será explorado mais detalhadamente nas próximas publicações dos autores.

CONCLUSÕES

A hidratação do MgO e a expansão volumétrica aparente foram significativamente afetadas pelo tipo e quantidade de ligante empregado na formulação do concreto. Foi observado que a hidratação do MgO produziu menos danos nas composições com pequeno (1,5-3 %peso) ou elevado (12 %peso) teor de CAC. No primeiro caso, esse efeito pode ser associado aos menores elevação do pH, geração de brucita e redução de porosidade; no segundo, à elevada resistência à tração por compressão diametral alcançada. As composições com teores intermediários de CAC (6-9 %peso) apresentaram os maiores níveis de dano devido à uma combinação de elevado pH, baixa porosidade e resistência mecânica intermediária, resultando em elevado grau de hidratação, pouco espaço para acomodar a brucita formada e pouca resistência para evitar a expansão. Devido aos efeitos colaterais associados à utilização de pouco ou muito CAC em formulações de concreto, pode-se supor que o controle do teor de CAC deva ser aplicado em combinação com outras técnicas anti-hidratação produza melhores resultados. A substituição do CAC por AH gerou interessantes benefícios como a interrupção quase que total da reação de hidratação do MgO e ganhos significativos de resistência à tração por compressão diametral em comparação às formulações com CAC e mesmo em relação às referências ligadas com AH e sem MgO. Esses benefícios foram atribuídos à formação de uma camada protetora de hidrotalcita na superfície das partículas de MgO que reduz a velocidade de hidratação e ainda aumenta a força de ligação entre as partículas. Com base nesses resultados e em seu potencial uso na geração de espinélio *in situ*, pode apontar o uso das AH como ligante como uma das mais eficazes técnicas anti-hidratação para o MgO já avaliadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, Alcoa Alumínio (Brasil),

Magnesita S.A. (Brasil) e Almatís (EUA) pelo suporte fornecido a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Nishikawa, "Technology of monolithic refractories," Tech. Rept. N. 33-7, PLIBRICO, Tokyo, Japão (1984) pp. 98-101.
- [2] G. K. Layden, G. W. Brindley, J. Am. Ceram. Soc. **46**, 11 (1963) 518-522.
- [3] A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, T. Overseas **16**, 3 (1995) 3-11.
- [4] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, Ceram. Int. **33**, 5 (2007) 803-810.
- [5] R. Salomão, V. C. Pandolfelli, Ceram. Int. **34**, 8 (2008) 1829.
- [6] L. F. Amaral, I. R. Oliveira, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **55**, 336 (2008) 400-407.
- [7] A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida, T. Overseas **17**, 2 (1996) 21-26.
- [8] R. Salomão, L. F. Amaral, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **56**, 338 (2008) 134-139.
- [9] M. O. C. Villas Boas, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **53**, 328 (2007) 361-367.
- [10] K. M. Parker, J. H. Sharp, Brit. Ceram. Trans. J. **81** (1982) 35-42.
- [11] C. M. George, "Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration", Proc. Refractories Symp., Am. Ceram. Soc. (1994) 1-21.
- [12] J. R. Garcia, I. R. de Oliveira, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **53** (2007) 42-56.
- [13] Y. Hong, Taikabutsu Overseas **9**, 1 (1988) 35-38.
- [14] W. Ma, P. Brow, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 2 (1999) 453-456.
- [15] K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 495-503.
- [16] G. Ye, T. Troczynski, Ceram. Int. **32** (2006) 257-262.
- [17] R. Reichle, Chemtech **16** (1986) 58-63.
- [18] A. Vaccari, Appl. Clay Sci. **14** (1999) 161-198.
- [19] M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 7 (2003) 1146-1148.
- [20] P. Garcés, E. G. Alcocel, S. Chindón, C. G. Andreu, J. Alcaide, Cem. Conc. Res. **27**, 9 (1997) 1343-1355.
- [21] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 7 (2004) 2073-2078.
- [22] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli, Ref. Appl. News **9**, 2 (2004) 12-16.
- [23] R. Salomão, M. R. Ismael, V. C. Pandolfelli, Ceram. Forum Int. **84** (2007) 103-108.
- [24] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. O. Valenzuela, V. C. Pandolfelli, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 797-802.
- [25] G. Ye, T. Troczynski, J. Mater. Sci. **40** (2005) 3921-3926.
- [26] I. R. Oliveira, A. R. Studart, B. Menegazzo, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **81**, 12 (2002) 27-34. (Rec. 17/04/2008, Rev. 23/06/2008, Ac. 26/06/2008)