

Hidratação do óxido de magnésio em presença de alumina hidratável

(Magnesium oxide hydration in presence of hydratable alumina)

R. Salomão¹, M. C. O. Villas-Bôas, V. C. Pandolfelli

Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676. S. Carlos, SP 13565-905

¹Universidade Federal do ABC, Rua da Catequese, 242, Santo André, SP 09090-400
vicpando@power.ufscar.br, rafael.salomao@ufabc.edu.br

Resumo

Aluminas hidratáveis são compostos obtidos a partir da calcinação incompleta da gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, que podem reagir com água e possuem ação ligante em suspensões cerâmicas. A substituição do cimento de aluminato de cálcio pelas aluminas hidratáveis em concretos refratários contendo óxido de magnésio (MgO) pode gerar diversos benefícios em relação às propriedades termomecânicas e refratariedade. No entanto, os efeitos da combinação desses materiais e suas conseqüências para a hidratação do MgO ainda não foram investigados sistemicamente. Neste trabalho, quatro fontes de MgO e aluminas hidratáveis foram combinadas em diferentes proporções e hidratados simultaneamente. Após investigações utilizando difração de raios X, termogravimetria e expansão volumétrica aparente, verificou-se que a relação $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e as diferenças de reatividade de cada matéria prima podem afetar significativamente o processo de hidratação. Além disso, foi observado que essa combinação pode ser utilizada como uma interessante técnica anti-hidratação para o MgO.

Palavras-chave: óxido de magnésio, alumina hidratável, hidratação, hidrotalcita.

Abstract

The substitution of calcium aluminate cement by hydratable aluminas in MgO-containing refractory castables can afford several benefits for these materials mechanical properties and refractoriness. Nevertheless, the way that hydratable aluminas affects MgO hydration and its consequences were not yet systemically explored. In the present work, four sources of magnesia and alumina were combined at different ratios and hydrated simultaneously. They were investigated by X-ray diffraction, thermogravimetry and apparent volumetric expansion measurements. It was found that the magnesia/alumina ratio and the differences of reactivity of each raw material can greatly affect both hydration processes, generating different hydrated compounds. It was also verified that this combination can be suitably used as powerful MgO anti-hydration technique.

Keywords: magnesium oxide, hydratable alumina, hydrotalcite, hydration.

INTRODUÇÃO

Comumente empregado como ligante hidráulico em formulações de concretos refratários, os cimentos de aluminato de cálcio (CAC) podem aumentar significativamente a expansão volumétrica que acompanha a hidratação do óxido de magnésio (MgO ou magnésia) (expansão volumétrica aparente, EVA) e conseqüentemente, o nível de dano mecânico [1, 2]. Em suspensões aquosas de sínter de magnésia (SM) ou magnésia cáustica (MC) esse comportamento pode ser associado com a combinação de dois fatores principais [1]: a) a elevação do pH da suspensão, que aumenta a força motriz para a hidratação do MgO, gerando hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou brucita) e b) a geração de hidrotalcita. A hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), também conhecida como hidróxido duplo lamelar, é formada quando íons Mg^{2+} e Al^{3+} , originários da magnésia e CAC, respectivamente, se combinam em meio aquoso. Sua estrutura é composta por lamelas de hidróxido posi-

tivamente carregadas e uma região interlamelar contendo diferentes ânions (geralmente CO_3^{2-} e moléculas de água) (Fig. 1) [3-5]. Devido à sua baixa densidade ($\rho_{\text{Brucita}} = 2,54 \text{ g/cm}^3 > \rho_{\text{Hidrotalcita}} = 2,18 \text{ g/cm}^3$ [4]), a geração

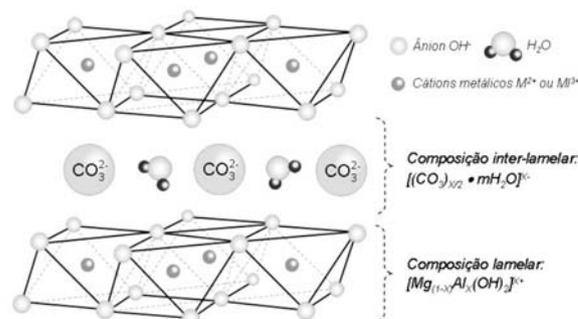


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita [3, 4].

[Figure 1: Schematic representation of hydrotalcite structure [3, 4].]

de hidrotalcita pode causar mais danos por EVA que a simples hidratação do MgO [1].

Diversos trabalhos registram os benefícios obtidos pela substituição dos CAC por aluminas hidratáveis (AH) em concretos refratários contendo MgO [6-9]. Além da maior refratariedade garantida pela ausência de compostos com baixo ponto de fusão e pela espinelização *in situ* [6, 7], essa combinação também leva a outros interessantes efeitos como, menor tempo de endurecimento e melhores propriedades mecânicas antes da sinterização, também atribuídas à hidrotalcita [8, 9]. No entanto, apesar do grande interesse tecnológico desses benefícios, os potenciais efeitos colaterais que a geração desse composto pode acarretar em sistemas MgO-AH ainda não foram sistemicamente investigados.

Este trabalho teve como objetivo avaliar os vários aspectos da hidratação do MgO em presença das AH. Suspensões aquosas de MgO (magnésia cáustica ou sínter de magnésia) contendo alumina (alumina hidratável e alumina calcinada) foram simultaneamente expostas à umidade a 50 °C durante 7 dias. As reações ocorridas e os produtos formados foram acompanhados por meio de difração de raios X, termogravimetria [10] e medidas de expansão volumétrica aparente [2].

MATERIAIS E MÉTODOS

Suspensões aquosas com diversas proporções de magnésia cáustica ou sínter de magnésia (Magnesita S.A., Brasil) e alumina hidratável (Alphabond 300, Almatiss, EUA) ou alumina calcinada (E-Sy 1000, Almatiss, EUA) foram preparadas usando o teor de água teórico necessário para hidratar completamente ambos os materiais. Não foram utilizados dispersantes ou outros aditivos. Maiores detalhes das composições podem ser encontrados na Tabela I.

A água e os pós foram previamente resfriados a 10 °C para inibir uma hidratação prévia da magnésia e, em seguida, misturados durante 3 min. Após a mistura, as suspensões

foram vertidas em moldes cilíndricos (70 mm x 70 mm) para as medidas de expansão volumétrica aparente [2]. O teste de EVA é uma nova técnica desenvolvida para avaliar o nível de dano mecânico causado pela hidratação do MgO ou pela formação de compostos de baixa densidade e consiste em medir as dimensões das amostras durante a exposição à umidade, durante 7 dias, a 50 °C. O parâmetro EVA é calculado considerando-se o volume inicial das amostras como referência e pode ser descrito pelas expressões:

$$V_i \text{ (mm}^3\text{)} = (H_i \times \pi \times (D_i - 2t)^2) / 4 \quad (\text{A})$$

$$\text{EVA (\%)} = 100 \times [(V_E - V_0) / V_0] \quad (\text{B})$$

A expressão A é utilizada para calcular o volume das amostras cilíndricas em um certo tempo (V_i é o volume, H_i a altura, D_i o diâmetro, t a espessura da parede do molde). Para o parâmetro EVA, V_0 é o volume inicial da amostra e V_E seu correspondente após a hidratação e expansão. Após esse período de 7 dias, as amostras empregadas nos testes de EVA foram secas em sílica gel, moídas ($D_{\text{part}} < 45 \mu\text{m}$) e caracterizadas por meio de difração de raios X qualitativa (Siemens D5000, radiação $\text{CuK}\alpha$) e termogravimetria (25-800 °C, taxa de aquecimento 10 °C/min). Os resultados de DRX são apresentados como a intensidade relativa do pico principal de difração de cada composto identificado (as fontes de MgO e alumina também foram testadas antes da hidratação como referência). A variação de massa (W , % peso) e sua taxa (dW/dt , %/min) foram calculadas por meio das expressões

$$W \text{ (\%)} = 100 \times ((M_0 - M) / (M_0 - M_F)) \quad (\text{C})$$

$$(dW/dt)_i \text{ (\%/min)} = (W_{(i+10)} - W_{(i-10)}) / (t_{(i+10)} - t_{(i-10)}) \quad (\text{D})$$

nas quais M é a massa instantânea registrada em um determinado tempo t_i durante o aquecimento, M_0 a massa inicial, M_F a massa final da amostra testada [2, 10].

Tabela I - Suspensões de magnésia-alumina.
[Table I - Magnesia-alumina suspensions.]

Características das matérias-primas	Magnésia cáustica* (MC)	Sínter de magnésia* (SM)	Alumina hidratável** (AH)	Alumina calcinada** (AC)
%peso de MgO ou Al ₂ O ₃	99,5▲	98,38▲	88,2▲	99,4▲
Densidade (g/cm ³)	3,52	3,56	2,77	3,95
Área superficial (m ² /g)	20	1,2	180	3,33
Diâmetro médio (μm)	100	15	6	25
%peso nas suspensões		0-100		100-0
Teor de água				
(%peso sobre massa seca)		44,6-51,6		

* Magnesita S.A. (Brasil); ** Almatiss (EUA); ▲ Valores típicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Componentes hidratados separadamente e hidratação das fontes de MgO em presença de alumina calcinada

Inicialmente, os processos de hidratação de cada componente foram investigados individualmente (suspensões contendo 100 % peso de cada matéria prima e o teor de água teórico para propiciar sua total hidratação). Comparando os resultados de DRX (Figs. 2a e 2b), EVA (Fig. 3a) e TG (Fig. 3b) para diferentes fontes de MgO, pode-se observar que sob uma mesma condição de hidratação a EVA iniciou-se antes e mais intensamente para a MC que para o SM. Além disso, enquanto aquela reagiu quase que estequiometricamente com a água gerando brucita, o SM atingiu apenas 70% do valor teórico do grau de hidratação. Esse comportamento pode ser atribuído a dois fatores principais. Comparada ao SM, a MC apresenta uma estrutura cristalina mais defeituosa, com cristais pequenos (tamanho médio de cristal da ordem de 2 μm) e numerosos contornos de grão e maior área superficial [1, 11]. Essas características aumentam a área de contato com a água e sua reatividade, favorecendo a hidratação, com maior nível de EVA. O SM, por outro lado, durante sua produção é aquecido a 1600 $^{\circ}\text{C}$, favorecendo a recuperação da estrutura cristalina do periclásio e o crescimento de grãos

(tamanho médio de cristal de $\sim 10 \mu\text{m}$), o que reduz sua reatividade. Não foi verificada evidência significativa de hidratação para a AC (Figs. 2c e 3c), enquanto que para a AH, um elevado grau de hidratação foi observado devido à geração de boemita (Figs. 2d e 3c). Como discutido para as fontes de MgO, essas diferenças podem ser atribuídas à área superficial e à cristalinidade das fontes de alumina. A AC é composta principalmente de fase α -alumina de alta cristalinidade e quimicamente inerte. A AH, por outro lado, é uma fase menos cristalina da alumina (ρ -alumina). Devido a isso e à sua grande área superficial, a AH reagiu mais intensamente com a água do que seu equivalente calcinado [6, 7]. Nenhuma evidência de EVA foi observada para esses materiais (Fig. 3a).

A introdução de AC em ambas as fontes de MgO reduziu o valores de EVA, como mostrado nas Figs. 4a e 5a. No entanto, como o aumento da fração de AC também causou a redução simultânea nas intensidades dos picos de difração da brucita e periclásio (Figs. 4b e 5b), pode-se afirmar que esse efeito não foi causado por uma possível redução da velocidade de hidratação do MgO. Considerando-se os resultados das Figs. 2c e 3c, esse comportamento pode ser associado à inércia química da AC (nas condições empregadas nos testes). Como não foi observada a geração de compostos hidratados (como boemita, $\text{AlO}(\text{OH})$) e,

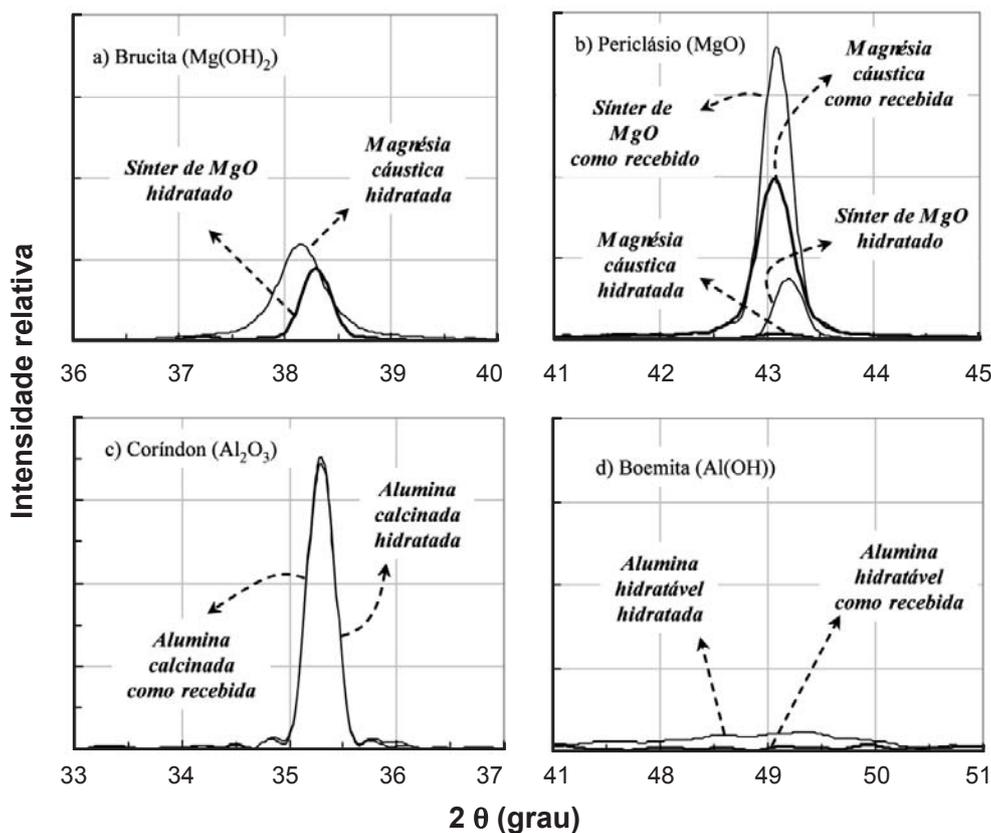


Figura 2: Difratogramas de raios X das fontes de MgO (a e b) e Al_2O_3 (c e d) hidratadas separadamente (após 7 dias, a 50 $^{\circ}\text{C}$ em ambiente úmido).

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the MgO sources (a and b) and Al_2O_3 (c and d) separately hydrated (after 7 days, at 50 $^{\circ}\text{C}$, in humid environment).]

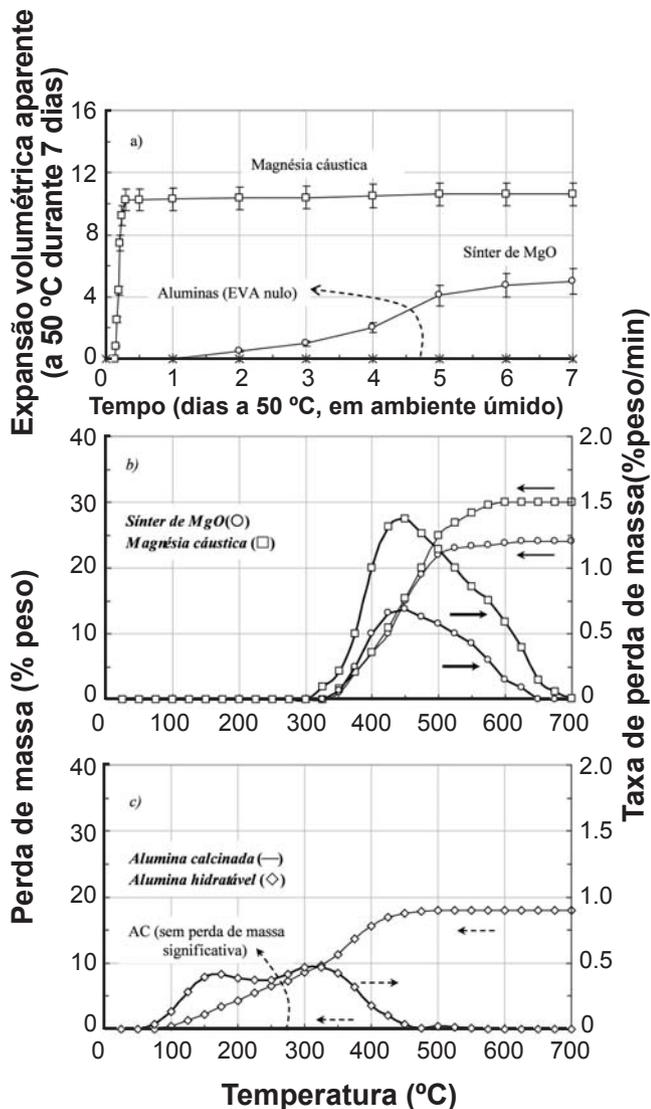


Figura 3: a) Expansão volumétrica aparente (EVA) para suspensões 100% MgO e termogravimetria das fontes de b) MgO e c) Al_2O_3 hidratadas separadamente (após 7 dias a 50 °C, em ambiente úmido).

[Figure 3: a) apparent volumetric expansion for 100 wt.% of MgO and thermogravimetry of the sources of b) MgO and c) Al_2O_3 separately hydrated (after 7 days, at 50 °C, in humid environment).]

consequentemente, nenhuma dissolução significativa de íons Al^{3+} verificada, as fontes de MgO se hidrataram como se estivessem em presença de uma substância inerte e o menor valor de EVA resultou simplesmente da redução do teor volumétrico de MgO na composição das suspensões [1].

Hidratação da magnésia cáustica em presença de alumina hidratável

Quando as fontes de MgO foram hidratadas em presença da AH, diferentes efeitos foram observados em relação às hidratações individuais ou em presença de AC (mostrados de forma esquemática na Fig. 6). Para as suspensões de MC, na amostra sem AH, quase todo o MgO foi convertido em brucita e uma pequena quantidade de periclásio permaneceu

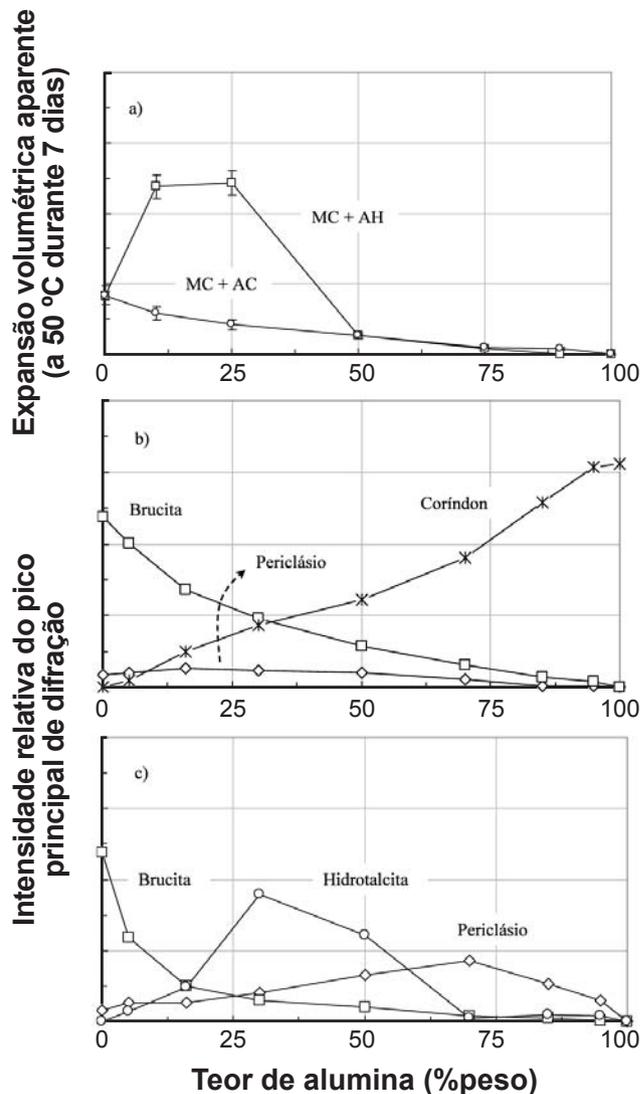


Figura 4: a) Expansão volumétrica aparente e resultados de difração de raios X para suspensões de magnésia cáustica contendo b) alumina calcinada ou c) alumina hidratável após 7 dias a 50 °C em ambiente úmido.

[Figure 4: a) Apparent volumetric expansion and X-ray diffraction results for caustic magnesia suspensions containing b) calcined alumina or c) hydratable alumina after 7 days at 50 °C, in humid environment.]

não reagida (Figs. 2a, 2b e 6a). Para adição de AH de 10 a 25 % peso, um grande aumento nos valores de expansão volumétrica aparente foram observados (Fig. 4a), ao mesmo tempo em que a intensidade do pico de periclásio não foi afetada significativamente e o de brucita foi reduzido devido à geração de hidrotalcita (Fig. 4c).

A hidrotalcita é gerada quando íons Al^{3+} substituem alguns dos Mg^{2+} na estrutura da brucita, resultando em uma folha de octaedros de hidróxido de alumínio e magnésio que recebe uma carga positiva a cada Al^{3+} adicionado (os ânions localizados entre as folhas de hidróxido e moléculas de água mantêm a neutralidade elétrica do material) [3, 4]. Com base nesse mecanismo, pode-se afirmar que a redução na intensidade do pico da brucita ocorreu porque, em excesso

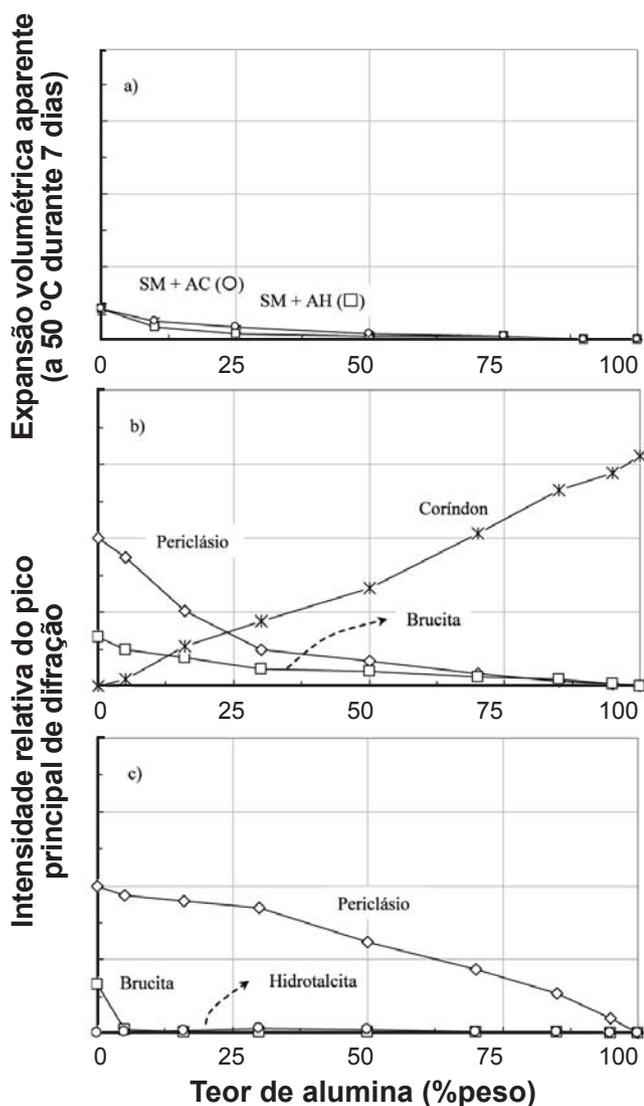


Figura 5: a) Expansão volumétrica aparente e resultados de difração de raios X para suspensões de sínter de magnésia contendo b) alumina calcinada ou c) alumina hidratável (após 7 dias a 50 °C em ambiente úmido). [Figure 5: a) Apparent volumetric expansion and X-ray diffraction results for magnesia sinter suspensions containing b) calcined alumina and c) hydratable alumina (after 7 days at 50 °C in humid environment).]

de MgO, uma parte significativa dos íons Mg^{2+} liberados para a solução não foi convertida em brucita e sim consumidos preferencialmente na geração de hidrotalcita. Quanto o teor de AH atingiu a estequiometria da hidrotalcita (razão 3:1 entre íons Mg^{2+} e Al^{3+} ou por volta de 25-30 %peso de AH [3, 4]), foram observados os valores máximos de EVA (Fig. 4a) e da intensidade do pico de hidrotalcita (Figs. 4c e 6b). Os elevados valores de EVA (significativamente maiores que os observados para a brucita) podem ser associados à menor densidade da hidrotalcita e ao maior espaçamento entre suas lamelas ($h_{Brucita} = 3,4 \text{ \AA}$; $h_{Hidrotalcita} = 23 \text{ \AA}$) [4]. Para teores de AH maiores que 25%peso, os resultados de DRX indicam a presença de boemita. No entanto, devido

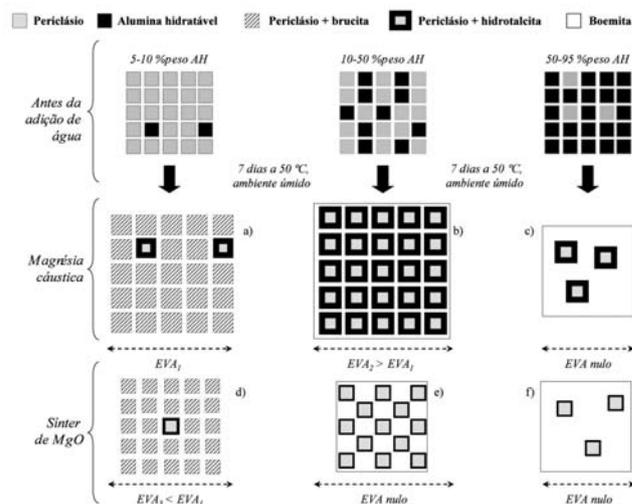


Figura 6: Representação esquemática das interações entre alumina hidratável e magnésia cáustica ou alumina hidratável e sínter de magnésia.

[Figure 6: Schematic representation of the interactions between hydratable alumina and caustic magnesia or magnesia sinter.]

à sua baixa cristalinidade [6], ela não pode ser quantificada adequadamente por essa técnica. Além disso, a intensidade do pico de hidrotalcita foi reduzida, enquanto a do periclásio atingiu seu valor máximo a 70 %peso de AH (Fig. 4c). Quando a AH é o componente majoritário, há um excesso de íons Al^{3+} na suspensão. Parte deles é consumida na geração de boemita e, para seguir a estequiometria da reação, a hidrotalcita é gerada nas regiões com maior concentração de Mg^{2+} [9], ou seja, na superfície das partículas de MgO [11]. A estrutura resultante é provavelmente formada por uma abundante matriz de boemita que envolve as partículas de MgO recobertas por hidrotalcita (Fig. 6c). Como a própria camada de hidrotalcita atua reduzindo a taxa de difusão dos íons Mg^{2+} para a suspensão [3], a geração de mais hidrotalcita é interrompida e, devido a isso, a parte interior das partículas de MgO permanece não reagida e sem causar um aumento na EVA (Fig. 4a).

Hidratação do sínter de MgO em presença de alumina hidratável

Os resultados de DRX (Fig. 5c) indicam que para teores de AH maiores que 5%peso a intensidade do pico de periclásio decresce suavemente com o aumento da fração de AH, ao mesmo tempo em que não se detectaram sinais de brucita, hidrotalcita ou geração de EVA (Figs. 5a e 6d). Como demonstrado nas seções anteriores, o SM apresenta uma reatividade química significativamente menor que a MC e nesse caso, além disso, menor área superficial. Isso significa que em contato com água poucos íons Mg^{2+} são liberados e estão disponíveis para gerar hidrotalcita [11]. Devido a isso, mesmo pequenas quantidades de AH são suficientes para gerar camadas de hidrotalcita nas superfícies das partículas de SM e interromper sua reação (traços de hidrotalcita foram detectados via DRX). A diminuição

contínua da intensidade do pico do periclásio (Fig. 5c), por outro lado, está relacionada à variação volumétrica da fração de MgO na composição (Figs. 6e e 6f) [1].

CONCLUSÕES

Os efeitos da adição de alumina hidratável na hidratação de diferentes fontes de MgO, magnésia cáustica ou sínter de MgO foram investigados. A presença de alumina hidratável afetou significativamente o comportamento de hidratação da magnésia cáustica e do sínter de MgO. Em combinação com o MgO, a alumina hidratável favoreceu a geração de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) devido à grande disponibilidade de íons Mg^{2+} e Al^{3+} . Dependendo do teor de hidrotalcita gerado, ele pode atuar como uma barreira protetora contra a hidratação do MgO ou gerar níveis de expansão volumétrica aparente muito maiores que aqueles produzidos pela brucita devido à sua menor densidade. A maior reatividade da magnésia cáustica causou a geração de grande quantidade de hidrotalcita e níveis elevados de expansão volumétrica aparente, especialmente para as amostras contendo 70-90 %peso de MgO. Naquelas com SM, por outro lado, a hidrotalcita foi gerada na superfície das partículas, atuando como camada protetora e reduzindo a velocidade e os efeitos da hidratação do MgO. Para ambas as fontes de MgO foi demonstrado com o uso de amostras de referência onde a alumina hidratável foi substituída por outra matéria prima quimicamente inerte (alumina calcinada), que os valores de expansão volumétrica aparente podem ser reduzidos sem que a cinética de hidratação do MgO tenha sido afetada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, Alcoa Alumínio e Magnesita S.A. pelo suporte fornecido a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Salomão, L. F. Amaral, V. C. Pandolfelli, “Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio (MgO)” *Cerâmica* **56**, 338 (2010) 134-139.
- [2] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, “A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables”, *Ceram. Int.* **33**, 5 (2007) 803-810.
- [3] W. T. Reichle, “Anionic clay minerals”, *Chemtech* **16** (1986) 58-63.
- [4] A. Vaccari, “Clays and catalysis: a promising future”, *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 161-198.
- [5] K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, “Hydration of refractory oxides in castable bond system – I: Alumina, magnesia and alumina-magnesia mixtures”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 495-503.
- [6] Y. Hongo, “Rho-alumina bonded castable refractories”, *Taikabutsu Overseas* **9**, 1 (1988) 35-38.
- [7] W. Ma, P. Brown, “Mechanisms of reaction of hydratable aluminas”, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2 (1999) 453-456.
- [8] G. Ye, T. Troczynski, “Effect of magnesia on strength of hydratable alumina-bonded castable refractories”, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 3921-3926.
- [9] G. Ye, T. Troczynski, “Hydration of hydratable alumina in the presence of various forms of MgO”, *Ceram. Int.* **32** (2006) 257-262.
- [10] F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. O. Valenzuela, V. C. Pandolfelli, “Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 797-802.
- [11] S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli, “Kinetics and Mechanistic Analysis of Caustic Magnesia Hydration”, *J. Chem. Techn. Biotech.* **79**, 8 (2004) 816-821. (Rec. 21/04/2008, Ac. 05/12/2008)