

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONTROLE DA HIDRATAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO:
FUNDAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS E APLICAÇÃO TECNOLÓGICA**

Tiago dos Santos Junior

São Carlos
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONTROLE DA HIDRATAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO:
FUNDAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS E APLICAÇÃO TECNOLÓGICA**

Tiago dos Santos Junior

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência financiadora: CAPES

São Carlos
2016

DEDICATÓRIA

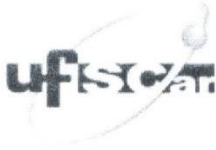
A meus amados pais, Tiago e Creuza.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013).

“We die. That may be the meaning of life. But we do language. That may be the
measure of our lives.”

Toni Morrison em sua Lecture do Prêmio Nobel de Literatura.




UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

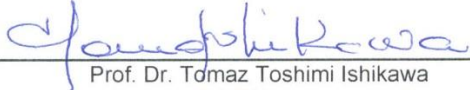
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Tiago dos Santos Junior, realizada em 24/08/2016:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar



Dr. Carlos Pagliosa Neto
Magnésita

AGRADECIMENTOS

Ao estimado professor Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela cuidadosa orientação e pelas oportunidades a mim concedidas.

Aos doutores Tiago Marcolino Souza e Ana Paula da Luz, pela parceria e pelos valiosos conselhos, ensinamentos e discussões durante o desenvolvimento deste trabalho em suas diferentes etapas.

Aos colaboradores do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita Refratários, em especial ao Dr. Carlos Pagliosa, pela parceria e contribuição durante todas as etapas desta dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela bolsa concedida e todo o apoio oferecido.

Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestruturas de Materiais (GEMM) pela parceria e pelos bons momentos que passamos juntos.

À Federation for International Refractory Research and Education (FIRE), em especial ao Professor Michel Rigaud, Dr. Sido Sinnema e ao Sr. Christopher Parr pela oportunidade de realização do estágio de mestrado no exterior.

Aos senhores Carl Zetterström, Eric Frier, Frédéric Lacoue, Jean-Noel Bousseau e Frédéric Montaner pela amizade, supervisão e apoio técnico durante o estágio realizado no Kerneos Centre of Research and Technology (KCRT), em Vaulx Milieu, França.

Aos demais colegas do KCRT, em especial a Sylvie Madoz, Quentin Collomb, Sébastien Perrot, Dr. Ratana Soth e Jiadan Shao pela amizade e pelo acolhimento durante o período em que estive entre eles,

Às ex-alunas de iniciação científica Janaina Santos, Flávia Guarizo Pinola, Lisiê Ferreira Krol e Joana Carvalho pelo apoio e envolvimento no presente trabalho.

A meus pais, Tiago e Creuza, por todo o carinho, apoio, amor e motivação. Por acreditarem e investirem nos meus sonhos, e por todos os sacrifícios realizados por mim e por meus irmãos.

Aos meus irmãos Vítor, Guilherme e Wagner, pelo amor fraternal, por acreditarem em mim e apoiarem meus passos, e aos demais membros da minha querida família, em especial aos tios e tias, que sempre me estimularam a ir além.

Ao meu parceiro Roger, e aos pequenos Willie e Nicolas, pelo companheirismo, suporte e momentos de felicidade cotidiana.

Aos fratres e sorores da Ordem Rosa Cruz – AMORC, aos amigos de São Carlos, Itaú de Minas, Belo Horizonte e Lyon, por incentivarem e acompanharem minha evolução.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O óxido de magnésio (MgO) foi proposto como ligante alternativo ao cimento de aluminato de cálcio em concretos refratários com baixo teor de CaO. O efeito ligante surge da reação de hidratação do MgO, resultando em brucita [Mg(OH)₂]. A formação deste hidróxido é acompanhada de uma variação de volume que, dependendo da magnitude, pode levar à formação de trincas no material. No entanto, se a hidratação for controlada, é possível que a formação *in situ* do Mg(OH)₂ aumente a resistência mecânica do refratário por meio do preenchimento dos poros. Diante desta possibilidade, baseando-se num modelo cinético que descreve a hidratação do MgO como um processo de nucleação e crescimento dos cristais, neste trabalho foram avaliadas formas de controle da cinética de formação do Mg(OH)₂ em concretos aluminosos. Utilizando como principal técnica a ressonância de barras para a medida de módulo elástico *in situ*, foram avaliados o efeito da granulometria, reatividade do MgO, temperatura, tempo de cura e secagem na cinética de fortalecimento dos concretos com MgO na matriz. Quando MgO mais finos ou menos reativos foram utilizados, os núcleos de brucita formaram-se mais esparsos, favorecendo o crescimento dos cristais de Mg(OH)₂ e trincamento dos concretos. Para aumentar a densidade de núcleos e limitar o crescimento dos cristais formados, mais sítios favoráveis à nucleação foram ativados. Os ácidos propanoico, acético e fórmico foram utilizados para este fim. Entre estes, o ácido fórmico ativou um maior número de sítios, controlando a formação da brucita e inibindo o trincamento das amostras. Devido ao elevado grau de hidratação, houve a explosão durante a queima dos concretos. Tal evento foi eliminado pela adição de alumina hidratável ou um aditivo à base de microssilica. Desta forma, concretos aluminosos ligados por MgO e ácido fórmico foram preparados com êxito e de uma forma inédita na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Brucita; Hidratação; Ligante Refratário; Nucleação e Crescimento; Óxido de Magnésio.

**CONTROLLING THE MAGNESIUM OXIDE HYDRATION:
PHYSICOCHEMICAL FUNDAMENTALS AND TECHNOLOGICAL
APPLICATION**

ABSTRACT

Magnesium oxide has been proposed as an alternative binder to calcium aluminate cement in refractory castables with reduced amount of CaO. The binding effect is generated by the MgO hydration, resulting in brucite [Mg(OH)₂]. The formation of this hydroxide is followed by volumetric changes which, depending on its magnitude, can induce cracks in the material. However, if the hydration reactions are controlled, it would be possible to obtain *in situ* Mg(OH)₂, which could fill in the pores and increase the mechanical strength of the refractory. Considering this possibility and based on a kinetic model that describes MgO hydration as a nucleation and growth process, in this work the control of the kinetic of Mg(OH)₂ formation in aluminous castables, was studied. Considering the bar resonance as the main characterisation technique for measuring the *in situ* elastic modulus, the effect of particle size, MgO reactivity, temperature, time of curing and drying on the kinetic of strengthening of castables containing MgO in the matrix, were evaluated. When finer or less reactive MgO were used, the brucite's nuclei were more dispersedly formed, favouring the growth of Mg(OH)₂ crystals. In order to increase the nuclei density and to limit the growth of the formed crystals, more nucleation sites were activated. Propionic, acetic and formic acids were selected for this purpose. Among those, formic acid activated a greater number of nucleation sites, controlling brucite formation and inhibiting the samples' cracking. Due to the high degree of hydration, explosion of the samples during the first heating of the castables, was detected. Nevertheless, this drawback was eliminated by the addition of hydratable alumina or a microsilica-based additive to the designed compositions. As a consequence, aluminous castables bonded with MgO and formic acid were successfully prepared, leading to a novel processing route not yet found in the literature.

KEYWORDS: Brucite; Hydration; Nucleation and Growth, Magnesium Oxide; Refractory Binder.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO

- SANTOS, T.; DA LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V.C.. Mg(OH)₂ Nucleation and Growth Parameters Applicable for the Development of MgO-Based Refractory Castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, p. 461-469, 2015.
- SANTOS JUNIOR, T.; DA LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C.. Design of high-alumina MgO-bonded refractories based on the BNG (Boundary Nucleation and Growth) model. In: UNITECR 2015 - Unified International Conference on Refractories, 2015, Viena. **Proceedings of UNITECR-2015 - Unified International Conference on Refractories**, 2015. v. 53. p. 1-5.
- SANTOS JUNIOR, T.; DOS SANTOS, J.; LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C. ; PANDOLFELLI, V.C.. Kinetic control of MgO hydration in refractory castables by using carboxylic acids. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 2152-2163, 2018.
- SANTOS JUNIOR, T.; PINOLA, F. G.; LUZ, ANA P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V.C.. Al₂O₃-MgO refractory castables with enhanced explosion resistance due to in situ formation of phases with lamellar structure. **Ceramics International**, v. 44, p. 8048-8056, 2018.
- SANTOS JUNIOR, T.; KROL, L.F.; LUZ, A.P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V.C.. Evaluation of a microsilica-based additive in Al₂O₃-MgO refractory castables. **Refractories Worldforum**, v. 11, n.3, p. 67-75, 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO	IX
ÍNDICE DE ASSUNTOS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
ÍNDICE DOS SÍMBOLOS E ABREVIACÕES MAIS UTILIZADOS	XXVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Materiais refratários	3
2.1.1 Funções e classificações	3
2.1.2 Concretos Refratários	4
2.1.3 Ligantes refratários	8
2.2 Óxido de magnésio	9
2.2.1 Características físicas e químicas	9
2.2.2 Processos de obtenção do óxido de magnésio utilizado em refratários	12
2.2.3 Tipos de magnésia	13
2.2.4 Uso de MgO em concretos refratários	14
2.3 Sistema MgO-H ₂ O	16
2.3.1 Mecanismos de hidratação do MgO	17
2.3.2 Mecanismos de nucleação e crescimento do Mg(OH) ₂	20
2.3.3 Influência das características do meio e das partículas de MgO na cinética de reação	23

2.4	Mecanismos de controle da hidratação de magnésias.....	25
2.4.1	O efeito da temperatura e área superficial na hidratação do MgO	25
2.4.2	Uso de aditivos para controlar a cinética de formação do Mg(OH) ₂	28
2.4.2.1	Aditivos que inibem a hidratação do MgO	28
2.4.2.1.1	Quelantes.....	29
2.4.2.1.2	Ligantes hidráulicos	30
2.4.2.1.3	Matérias-primas a base de sílica amorfa	31
2.4.2.2	Aditivos que favorecem a hidratação do MgO.....	33
2.4.2.2.1	Ácidos inorgânicos fortes	33
2.4.2.2.2	Sais com Mg ²⁺	34
2.4.2.3	Espécies químicas com acetato	36
2.4.3	O uso de ácido acético em concretos contendo MgO.....	39
2.5	Interação de ácidos carboxílicos com superfícies de MgO	41
2.6	Módulo elástico: fundamentos, técnicas de medida e aplicações em concretos refratários	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	Magnésias.....	53
3.2	Ácidos carboxílicos.....	56
3.3	Simulações.....	57
3.4	Suspensões aquosas	57
3.5	Concretos refratários.....	58
3.6	Técnicas de caracterização.....	60
3.6.1	Difração de raios X (DRX) qualitativa	61
3.6.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TG) de particulados finos.....	61
3.6.3	Distribuição de tamanho de partículas pela difração de laser.....	62

3.6.4	Fluidez vibrada	62
3.6.5	Porosidade aparente	63
3.6.6	Módulo elástico por ressonância de barras	63
3.6.7	Resistência mecânica à flexão em 3 pontos	64
3.6.8	Termogravimetria e ensaios de explosão de concretos refratários 64	
3.6.9	Choque térmico	65
3.6.10	Módulo de ruptura a quente (MRQ)	66
3.6.11	Variação dimensional com a temperatura	66
3.6.12	Fluência.....	67
3.6.13	Simulação termodinâmica das fases previstas	67
3.6.14	Microscopia eletrônica de varredura	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1	Simulações	69
4.2	Efeito da granulometria e reatividade de magnésias na hidratação em concretos refratários.....	75
4.3	O papel do ácido acético na cinética de enrijecimento de concretos contendo MgO.....	80
4.4	Avaliação dos métodos de processamento e cura dos concretos contendo ácido acético.....	88
4.5	Uso de ácidos carboxílicos na ativação de sítios de nucleação de Mg(OH) ₂ na superfície de partículas de MgO.....	93
4.6	Utilização dos ácidos fórmico, acético e propanoico em concretos refratários contendo magnésia	102
4.7	Otimização da quantidade de ácido fórmico utilizada para controlar o crescimento dos cristais de brucita.....	108
4.8	O efeito do volume do corpo no trincamento de concretos com MgO e ácido fórmico	112

4.9	Uma solução para contornar o efeito da granulometria.....	114
4.10	Melhorando a resistência à explosão dos concretos por meio da formação <i>in situ</i> de fases com estrutura lamelar.....	118
4.10.1	Suspensões aquosas com MgO e alumina hidratável.....	120
4.10.2	Concretos com MgO e alumina hidratável.....	125
4.11	Utilizando um aditivo composto de sílica amorfa para evitar a explosão de concretos refratários ligados por MgO	137
4.11.1	A atuação do aditivo à base de microssílica na dispersão e no primeiro ciclo de aquecimento de concretos aluminosos contendo MgO na matriz	138
4.11.2	Avaliação das propriedades mecânicas de concretos com ou sem aditivo à base de microssílica	143
4.11.3	O efeito do aditivo à base de microssílica nas variações dimensionais	152
4.11.4	Investigação sobre as possíveis fases formadas	155
5	CONCLUSÕES	159
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores de módulo elástico teórico de alguns materiais à temperatura ambiente. (Selecionados de [130]).	49
Tabela 3.1 Análise química (%-p) das magnésias utilizadas.	54
Tabela 3.2 Informações sobre granulometria e área superficial das magnésias	55
Tabela 3.3 Formulação do concreto.....	60
Tabela 4.1 Valores de taxas de nucleação (I_B) e crescimento (G) de formação de brucita a partir de uma fonte de MgO, em função da temperatura. (Obtido de [74]).....	72
Tabela 4.2 Dados obtidos dos ajustes lineares realizados a partir dos valores das taxas de nucleação e crescimento obtidas a partir da referência [74].....	72
Tabela 4.3 Formulação dos concretos com três frações distintas da magnésia M30, processados com adição de ácido acético.....	80
Tabela 4.4 Composição das suspensões aquosas contendo MgO e alumina hidratável	120
Tabela 4.5: Formulação dos concretos contendo MgO e alumina hidratável.	126
Tabela 4.6 Composição e dosagem recomendada do aditivo SioxX-Mag.....	138
Tabela 4.7 Composições dos concretos preparados para avaliar o efeito do aditivo SioxX-Mag ($q = 0,26$).....	139
Tabela 4.8 Composições químicas simuladas, com base nas matérias-primas utilizadas na matriz dos concretos (MgO, aluminas reativas, aluminas tabulares $d < 0,6 \mu\text{m}$ e SioxX-Mag)	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da microestrutura típica de um concreto refratário após ter sido processado. (Adaptado de [10]).....	6
Figura 2.2 Representação da estrutura cristalina do MgO.....	10
Figura 2.3 Representação de defeitos superficiais presentes nos cristais de MgO, onde íons de menor número de coordenação são identificados da seguinte forma: $Q X_{pc}^N$, mostrando a quantidade (Q), o número de coordenação (pc) do íon (X) e sua respectiva carga (N) [52].	11
Figura 2.4 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema MgO-H ₂ O. (Adaptado de [67]).....	16
Figura 2.5 Representação de uma rede cristalina da brucita vista do plano (1010) (a) e do plano (0001) (b) e sua célula unitária (c). Esferas vermelhas representam oxigênio, esferas azuis representam o hidrogênio e esferas verdes, o magnésio [68]......	17
Figura 2.6 Diagrama de Pourbaix (E x pH) do sistema MgO-H ₂ O a 25°C e pressão ambiente, mostrando a ampla faixa de pH em que o cátion Mg ²⁺ é estável em meio aquoso.	18
Figura 2.7 Curva cinética esquemática da hidratação de um grão policristalino de magnésia, conforme Kitamura <i>et al.</i> [63]......	20
Figura 2.8 Micrografias de uma partícula de magnésia cáustica (A) e de uma magnésia sinterizada (B) após hidratação em suspensão aquosa a 24°C e pressão ambiente por 24 horas, mostrando cristais de brucita por toda a superfície [76]......	21
Figura 2.9 Micrografia de um monocristal de MgO (medindo entre 5 e 10 μm), após hidratação em suspensão aquosa a 25°C e pressão ambiente. Note a formação de brucita por toda a superfície [69]......	21
Figura 2.10 Representação esquemática da hipótese, mostrando uma partícula com elevada densidade de sítios ativos (a) e de uma partícula com pequena densidade de sítios ativos (b) e suas respectivas configurações após a formação da brucita.	24
Figura 2.11 Grau de hidratação de uma magnésia cáustica após reagir com água em diferentes temperaturas. (Adaptado de [82])......	26

Figura 2.12 Grau de hidratação (GH) de magnésias com distintas áreas superficiais específicas (ASE), obtidas após calcinação da magnesita. Condições de hidratação: 40°C, com atmosfera com umidade relativa média de 80%. (Adaptado de [59]).....	27
Figura 2.13 Grau de hidratação (GH) e expansão volumétrica (EV) de suspensões mantidas a 50°C por 7 dias. As suspensões continham 67%-p de sínter de magnésia e 0,3%-p de um dos seguintes quelantes: EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), TA (ácido tartárico), CA (ácido cítrico) ou Cit (Citrato de sódio). Também são mostrados resultados para uma referência (REF), composta apenas por sínter de MgO e água. [4]	29
Figura 2.14 Representação esquemática do efeito anti-hidratação da microssílica em concretos contendo sínter de MgO. [11]	32
Figura 2.15 Grau de hidratação (GH) da magnésia hidratada por 30 minutos com água (H ₂ O) ou com solução a 0,1 mol L ⁻¹ de ácido clorídrico (H ₂ O + HCl). Dados expressos em % em massa (%-p), por temperatura de hidratação. (Adaptado de [83]).....	34
Figura 2.16 Grau de hidratação (GH) da magnésia hidratada por 30 minutos com água ou com solução a 0,1 mol L ⁻¹ de cloreto de magnésio hexa hidratado (MgCl ₂ .6H ₂ O) ou nitrato de magnésio (MgNO ₃). Dados expressos em % em massa (%-p), por temperatura de hidratação. (Adaptado de [83]).....	35
Figura 2.17 Evolução do grau de hidratação da magnésia avaliada, em função do tempo de reação, para diferentes concentrações de acetato de magnésio. [89]	36
Figura 2.18 Grau de hidratação (GH) da magnésia hidratada por 30 minutos com água (H ₂ O) ou com solução a 0,1 mol L ⁻¹ de ácido acético (H ₂ O + AcA) ou acetato de magnésio (H ₂ O + AcM). Dados expressos em % em massa (%-p), por temperatura de hidratação. (Adaptado de [83]).....	38
Figura 2.19 Evolução do módulo elástico com o avanço do tempo de cura a 50°C e umidade relativa de 80%, para concretos aluminosos contendo 6% de magnésia sinterizada, sem adição de ácido acético (SM-0C0S), com 0,1%-p de ácido acético (0,1AAc), e com 0,2%-p de ácido acético (0,2AAc). [64]	40

Figura 2.20 Morfologia de cristais de brucita obtidos após: a) hidratação de uma magnésia cáustica em água, a 50°C, por 1 hora; b) hidratação da magnésia cáustica em solução 0,2 mol.L ⁻¹ de ácido acético, a 50°C, por 1 hora. [64].....	40
Figura 2.21 Possíveis conformações do ácido fórmico quando adsorvido em sítios ácidos, representados pela letra M [125].	43
Figura 2.22 Representação da estrutura de adsorção de um ácido carboxílico genérico na superfície do MgO.	43
Figura 2.23 Estrutura molecular dos ácidos carboxílicos: (a) fórmico e (b) acético.....	44
Figura 2.24 Espectro de ISS medido de a) uma superfície limpa de MgO; b) uma superfície de MgO após adsorver água; c) superfície de MgO após adsorver ácido fórmico e d) após adsorver ácido acético. (Adaptado de [50]).	46
Figura 2.25 Evolução do módulo elástico em função do tempo de cura a 50°C e 80% de umidade relativa para concretos com 1%-p de microssílica e cimento de aluminato de cálcio variando em 2%-p (2C1S), 4%-p (4C1S) e 6%-p (6C1S). [143]	51
Figura 2.26 Evolução do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo 1%-p de microssílica e 6%-p de sínter de MgO (0C) ou 6%-p de magnésia cáustica (CM-0C). [9].....	52
Figura 3.1 Difratograma de raios X das magnésias QMAG 200 AR e M30.	54
Figura 3.2 Fórmula molecular dos ácidos carboxílicos que foram selecionados para este trabalho.	56
Figura 4.1 Resultados obtidos por meio da simulação, mostrando em (a) a variação da razão entre k_B e k_G com a temperatura para magnésias de diferentes OVB , e em (b), o coeficiente angular obtido após ajuste linear dos pontos calculados à equação de uma reta.....	73
Figura 4.2 Evolução do módulo elástico durante a secagem a 110°C de concretos contendo 6%-p de magnésia curados a 50°C por 24 horas.	75
Figura 4.3 Perda de massa (a) e taxa de perda de massa (b) dos concretos contendo 6%-p de magnésia, após serem curados a 50°C por 24 horas. Taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹	77

Figura 4.4 Resistência mecânica à flexão em 3 pontos (a) e porosidade aparente (b) dos concretos com 6%-p de magnésia, curados a 50°C por 24 horas, secos a 110°C por 24 horas ou queimados em temperaturas selecionadas, com patamar de 5 horas.....	78
Figura 4.5 Evolução do módulo elástico em função do tempo de cura a 50°C e 80% de umidade relativa dos concretos contendo (a) diferentes frações granulométricas do síter M30 ou (b) concreto contendo magnésia cáustica, comparado com a composição com síter M30 < 212 µm.	82
Figura 4.6 Curvas de perda de massa durante aquecimento à 5°C.min ⁻¹ dos concretos com 6%-p de MgO e 0,2%-p de ácido acético, após serem curados a 50°C e 80% de umidade relativa por 24 horas.	83
Figura 4.7 Curvas de módulo elástico <i>in situ</i> em função do tempo durante a secagem a 110°C por 24 horas de amostras dos concretos com 0,2%-p de ácido acético e 6%-p de magnésia M30 < 45 µm, < 75 µm ou < 212 µm mantidas a 50°C com umidade relativa de 80% por (a) 1 dia, (b) 3 dias, (c) 6 dias ou (d) 9 dias.....	84
Figura 4.8 Evolução do módulo elástico durante a secagem a 110°C durante 24 horas de amostras de concretos contendo 0,2%-p de ácido acético e 6%-p da magnésia cáustica QMAG 200 AR ou síter M30 < 212 previamente curadas a 50°C, com 80% de umidade relativa, por 24 horas.	86
Figura 4.9 Módulo elástico <i>in situ</i> durante a secagem de concretos contendo 0,2%-p de ácido acético e 6%-p de (a) M30 <212 µm ou (b) QMAG 200 AR processados pela adição direta do ácido acético ou pela pré-ativação e curados com ou sem controle de umidade.....	90
Figura 4.10 Curvas de perda de massa (a) e (b) e taxas de perda de massa (c) e (d) de concretos curados a 50°C por 24 horas, contendo 6 %-p de síter M30 < 212 µm ou QMAG 200 AR processados com a pré-ativação ou a adição direta de 0,2 %-p de ácido acético. Taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ . Asteriscos indicam a explosão da amostra.	92
Figura 4.11 Perda de massa de (a) magnésia QMAG 200 AR, (b) M30 < 45 µm, (c) M30< 75 µm e (d) M30 < 212 µm hidratadas em soluções aquosas contendo	

ácido fórmico (AcF, 0,75 mol.L ⁻¹), acético (AcA 0,75 mol.L ⁻¹) ou propanoico (AcP, 1,00 mol.L ⁻¹).	96
Figura 4.12 Curvas de DSC de (a) magnésia QMAG 200 AR, (b) M30 < 45 µm, (c) M30 < 75 µm e (d) M30 < 212 µm hidratadas em soluções aquosas contendo ácido fórmico (AcF, 0,75 mol.L ⁻¹), acético (AcA 0,75 mol.L ⁻¹) ou propanoico (AcP, 1,00 mol.L ⁻¹).	97
Figura 4.13 Difratogramas de DRX de (a) magnésia QMAG 200 AR, (b) M30 < 45 µm, (c) M30 < 75 µm e (d) M30 < 212 µm hidratadas em soluções aquosas contendo ácido fórmico (AcF, 0,75 mol.L ⁻¹), acético (AcA 0,75 mol.L ⁻¹) ou propanoico (AcP, 1,00 mol.L ⁻¹).	99
Figura 4.14 Imagens de MEV de partículas de QMAG 200 AR hidratadas com (a) água, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético ou (d) ácido propanoico.....	100
Figura 4.15 Imagens de MEV de partículas do sínter M30 < 212 µm hidratadas com (a) água, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético ou (d) ácido propanoico...	101
Figura 4.16 Resultados de (a) resistência mecânica (flexão 3 pontos) e (b) porosidade aparente dos concretos contendo 6%-p de QMAG 200 AR, M30 < 45 µm, M30 < 75 µm ou M30 < 212 µm e 0,18 %-p de ácido fórmico (AcF), 0,20 %-p de ácido acético ou 0,24 %-p de ácido propanoico após a cura a 50°C por 24 horas.	104
Figura 4.17 Evolução do módulo elástico durante a secagem a 110°C por 24 horas dos concretos com 6 %-p de QMAG 200 AR (a), M30 < 212 µm (b), M30 < 75 µm (c) ou M30 < 45 µm (d) e 0,18 %-p de ácido fórmico (AcF), 0,20 %-p de ácido acético (AcA) ou 0,24 %-p de ácido propanoico (AcP). As amostras foram previamente curadas a 50°C por 24 horas.....	106
Figura 4.18 Perda de massa, registrada durante aquecimento à taxa de 5°C.min ⁻¹ , de concretos com 0,18 %-p de ácido fórmico e 6 %-p de QMAG 200 AR ou M30 < 212 µm após (a) cura a 50°C por 24 horas ou (b) secagem a 110°C por 24 horas.	107
Figura 4.19 (a) Resistência mecânica à flexão em 3 pontos e (b) porosidade aparente amostras de concreto com 6%-p de M30 < 212 µm e diferentes quantidades de ácido fórmico, após secagem a 110°C por 24 horas.	110

Figura 4.20 Perda de massa e taxa de secagem dos concretos com 6%-p de M30 < 212 μm e 0,18 %-p ou 0,34 %-p de ácido fórmico após (a,b) cura a 50°C por 24h e (c,d) secagem a 110°C por 24h. Taxa de aquecimento utilizada: 5°C.min ⁻¹	111
Figura 4.21 Imagem de MEV da superfície de fratura do concreto com 6 %-p de M30 < 212 μm e 0,34 %-p de ácido fórmico, após secagem a 110°C por 24 horas.	112
Figura 4.22 Imagens de blocos com dimensão 230 mm x 114 mm x 50 mm de concretos contendo (a) 0,18 %-p ou (b) 0,34 %-p de ácido fórmico. As amostras foram curadas a 50°C por 24 horas, e a seguir, secas a 110°C por 24 horas.	113
Figura 4.23 (a) Resistência mecânica à flexão 3 pontos e (b) porosidade aparente de concretos com 0,34%-p de ácido fórmico e 6%-p de M30 < 45 μm ou com substituição de 0,25%-p ou 0,50%-p pela magnésia QMAG 200 AR.	116
Figura 4.24 (a) Resistência mecânica à flexão 3 pontos e (b) porosidade aparente de concretos com 0,34%-p de ácido fórmico e 6%-p de um dos lotes de M30 < 212 μm ou com substituição de 0,25%-p pela magnésia QMAG 200 AR.	117
Figura 4.25 DRX dos pós secos a 110°C por 24 horas de QMAG 200 AR ou a mistura de QMAG 200 AR e Alphasond 300 hidratados, a 50°C durante 24 horas, respectivamente, em (a,c) água ou (b,d) ácido fórmico.....	121
Figura 4.26 Curvas de perda de massa, DTG e DSC de pós secos a 110°C por 24 horas de, respectivamente, (a,b,c) QMAG 200 AR hidratado em água ou solução de ácido fórmico, e (d,e,f) QMAG 200 AR e Alphasond 300 hidratados em água ou ácido fórmico.	123
Figura 4.27 Micrografia obtida por MEV (a) e mapeamento dos elementos para a mesma região (b) para um aglomerado de partículas da composição MgO-AH-AcF, após secagem a 110°C por 24 horas. Na imagem de mapeamento, os pontos azuis, verdes e vermelhos representam Al, Mg e O, respectivamente.	125

Figura 4.28 Imagens de amostras secas a 110°C por 24 horas: (a) composição A, com magnésia cáustica QMAG 200 AR e alumina hidratável, (b) composição C, com magnésia cáustica, alumina hidratável e ácido fórmico.	127
Figura 4.29 Resistência mecânica à flexão 3 pontos (a) e porosidade aparente (b) dos concretos contendo MgO e alumina hidratável, curados a 50°C por 24 horas ou secos a 110°C por 24 horas.	128
Figura 4.30 Evolução do módulo elástico (E) durante a secagem a 110°C dos concretos B (contendo magnésia cáustica), C (contendo magnésia cáustica e alumina hidratável) e D (contendo sínter de magnésia e alumina hidratável) previamente curados a 50°C por 24 horas.	129
Figura 4.31 Curvas de perda de massa e taxa de secagem (DTG) medidas durante o aquecimento de amostras às taxas de 5°C.min ⁻¹ ou 20°C.min ⁻¹ . As amostras foram previamente curadas a 50°C por 24 horas e secas a 110°C por 24 horas. Os asteriscos (*) indicam a temperatura em que a explosão ocorreu.	130
Figura 4.32 Porosidade aparente de amostras dos concretos B, C, D previamente secas a 110°C por 24 horas e calcinadas a 300°C ou 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ e patamar de 5 horas. O asterisco (*) representa a temperatura em que a explosão ocorreu.	131
Figura 4.33 Evolução do módulo elástico (E) de amostras dos concretos C e D (com MgO e alumina hidratável) durante dois ciclos de aquecimento até 1400°C. Foram utilizadas amostras secas a 110°C por 24 horas.	132
Figura 4.34 Evolução do módulo elástico de amostras das composições C e D, previamente queimadas a 1450°C por 5 horas.	134
Figura 4.35 Resistência mecânica à flexão 3 pontos e porosidade aparente de amostras dos concretos C e D após cura a 50°C por 24 horas, secagem a 110°C por 24 horas ou queimas por 5 horas a 600°C, 900°C ou 1450°C.	136
Figura 4.36 Fluides vibrada observada após 1 minuto de escoamento, medidas imediatamente após processamento (a) e em função do tempo após processamento (b) do concreto de referência (REF) e daqueles com SioxX-Mag selecionados.	140

Figura 4.37 Curvas de perda de massa e taxa de perda de massa (DTG) à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dos concretos REF e SM4 após cura a 50°C por 24 horas (a, b) e secagem a 110°C por 24 horas (c, d).....	142
Figura 4.38 Curvas de perda de massa durante aquecimento à taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de amostras dos concretos REF e SM4 previamente secas a 110°C por 24 horas. O asterisco (*) representa a ocorrência de explosão da amostra.	143
Figura 4.39 Evolução do módulo elástico (E) durante a secagem a 110°C de amostras dos concretos REF e SM4 previamente curadas a 50°C por 24 horas.	144
Figura 4.40 Evolução do módulo elástico <i>in situ</i> (E) dos dois primeiros ciclos térmicos até 1400°C de amostras dos concretos REF e SM4 previamente secas a 110°C	146
Figura 4.41 Módulo elástico <i>in situ</i> das composições REF e SM4 previamente queimadas a 1450°C por 5 horas.	147
Figura 4.42 Resistência à flexão 3 pontos (a) e porosidade aparente (b) das composições REF e SM4 após cura a 50°C por 24 horas, secagem a 110°C por 24 horas, ou queimas a 600°C , 900°C ou 1450°C por 5 horas.	148
Figura 4.43 Módulo de ruptura a quente (MRQ) de amostras das composições REF e SM4 previamente queimadas nas temperaturas de ensaio por 5 horas.	150
Figura 4.44 Variação média de E (a) e queda percentual de E (b) de amostras das composições REF e SM4 após ciclos de choque térmico de resfriamento, com gradiente de temperatura de 1000°C . As amostras foram previamente queimadas a 1450°C por 5 horas.	151
Figura 4.45 Variação linear dimensional (a) e taxa de variação linear dimensional (b) de amostras das composições REF e SM4 previamente calcinadas a 600°C por 5 horas, durante aquecimento até 1450°C , com patamar de 5 horas na temperatura máxima.	153
Figura 4.46 Deformação registrada durante teste de <i>creep</i> a 1400°C por 24 horas de amostras previamente queimadas a 1450°C por 24 horas. ($\sigma_{\text{aplicado}} = 0,2 \text{ MPa}$).....	154

Figura 4.47 Fases previstas na simulação termodinâmica para a composição química da matriz dos concretos REF e SM4. O primeiro líquido para ambas as composições surge a 1575°C. 156

ÍNDICE DOS SÍMBOLOS E ABREVIações MAIS UTILIZADOS

- %-p Porcentagem em massa
- 2θ Ângulo de difração
- AcA Ácido acético
- AcF Ácido fórmico
- AcP Ácido propanoico
- Alphabond 300 Nome comercial da alumina hidratável fornecida pela Almatris
- Castment FS 60 Dispersante polimérico comercial à base de policarboxilato, fornecido pela Basf
- d_{50} Diâmetro pelo qual passam 50% das partículas
- DSC Calorimetria diferencial exploratória
- DTG Taxa de perda de massa registrada em função do aquecimento da amostra
- E Módulo elástico, dado em GPa.
- G Taxa de crescimento dos cristais
- h Horas
- I_B Taxa de nucleação dos cristais
- ISS Espectroscopia de espalhamento de íons
- k_b Taxa cinética de preenchimento da superfície dos cristais de MgO por núcleos de brucita
- k_g Taxa cinética de preenchimento do volume fora da superfície dos cristais de MgO pelos cristais de brucita
- M30 Magnésia sinterizada, de menor reatividade com água
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MRQ Módulo de ruptura a quente
- M-S-H Silicatos hidratados de magnésio
- O^B_V Densidade de sítios favoráveis à nucleação de brucita
- PA Porosidade aparente
- q Módulo de distribuição utilizado no modelo de empacotamento de partículas de Alfred

QMAG 200 AR Magnésia cáustica, de elevada reatividade com água
SioxX-Mag Aditivo à base de microssílica comercializado pela Elkem
u.a. Unidades Arbitrárias

1 INTRODUÇÃO

Impulsionadas pelas mudanças nos cenários econômicos, sociais e ambientais, as indústrias de base, como siderúrgicas, vêm buscando desenvolver processos mais eficazes. O conjunto de mudanças é focado na redução do consumo de energia, na otimização de matérias-primas e insumos, e maior rendimento destes processos. Como consequência, ocorreram alterações na demanda de materiais refratários, os quais viabilizam os processos industriais que requerem elevadas temperaturas [1].

No campo siderúrgico, os avanços na tecnologia associada ao refino secundário¹ permitiram que a purificação de aços ocorresse por maiores tempos e em temperaturas ainda mais elevadas [2,3]. Sendo assim, surgiu a demanda por novos materiais refratários, com propriedades termomecânicas e termoquímicas otimizadas. Neste sentido, o desenvolvimento de sistemas ligantes com composição química mais adequada, pode ser uma solução de interesse. Embora o principal papel dos ligantes seja conferir resistência mecânica aos refratários, adicionalmente podem interagir sinergicamente com os demais constituintes do material, modificando outras propriedades.

Pautando-se na busca por novos sistemas que contribuam para a obtenção de aços mais limpos, têm sido propostos novos ligantes para concretos refratários, baseados no óxido de magnésio (MgO) [4–7]. O MgO é uma das principais matérias-primas utilizadas na produção de refratários, e apresenta elevada resistência à corrosão por escórias básicas e elevada temperatura de fusão. Além disso, há a possibilidade de reação com alumina (Al_2O_3) acima de 1100°C [8], levando à formação de espinélio (MgAl_2O_4) [9], acarretando em melhoras na resistência à corrosão e ao choque térmico [10].

¹ Denomina-se refino secundário à etapa de purificação e acerto de composição química de aços. Esta etapa é realizada em um vaso siderúrgico conhecido como “panela”, que usualmente opera entre 1550°C e 1650°C [56].

Embora possua boas propriedades quando aplicado em elevadas temperaturas e ambientes agressivos, o MgO apresenta, em temperatura ambiente, grande reatividade com água. A interação entre o óxido de magnésio e H₂O leva à formação do hidróxido de magnésio, também conhecido como brucita [Mg(OH)₂]. A brucita pode deteriorar as propriedades mecânicas do material, devido à expansão volumétrica associada à sua geração *in situ*.

Várias estratégias foram propostas para contornar os efeitos deletérios relacionados à hidratação do MgO em refratários. A princípio, objetivava-se inibi-la, principalmente por meio da formação de fases que interrompem o avanço da hidratação do óxido [4,6,11,12]. A seguir, foi proposto que, se o processo de formação do hidróxido de magnésio fosse devidamente controlado, a expansão volumétrica poderia ser utilizada de forma benéfica, resultando em uma ação ligante em concretos refratários [7]. Seguindo esta ideia, uma sequência de estudos mostra que, baseando-se no controle da reação do MgO com água, é possível a obtenção de concretos refratários ligados por óxido de magnésio [7,13] em substituição ao cimento de aluminato de cálcio (CAC).

O controle cinético da hidratação do MgO é uma abordagem promissora para a viabilização do uso deste óxido na matriz dos refratários. Embora grandes avanços tenham sido realizados neste sentido, é necessária a compreensão mais clara dos mecanismos que permitem direcionar a reação de hidratação. Como consequência, sistemas ligantes com propriedades ainda superiores poderão ser desenvolvidos.

Baseando-se nas considerações realizadas anteriormente, o objetivo deste estudo foi identificar mecanismos de controle cinético da hidratação do MgO, aplicando-os para o desenvolvimento de um sistema ligante magnésiano para concretos de alta alumina.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais refratários

Cerâmicas refratárias são materiais desenvolvidos para resistir a elevadas temperaturas durante o uso em algum processo industrial, geralmente agressivo. Seus principais componentes são os compostos inorgânicos não-metálicos naturais ou sintéticos, como argilominerais, óxidos, nitretos e carbetos. Embora os materiais refratários sejam compostos majoritariamente por matérias-primas cerâmicas, é comum encontrarmos, em proporção menor, materiais de outras classes, como fibras poliméricas ou metálicas, pós metálicos e resinas poliméricas.

2.1.1 Funções e classificações

De acordo com Poirier [14], a função básica de um refratário é garantir a segurança física de operadores e instalações, isolando o material processado, que pode se encontrar nos estados líquido, sólido ou vapor / gás, e reduzir a perda de calor de um processo industrial. Devido ao dinamismo encontrado em processos que ocorrem a elevadas temperaturas, há uma grande variedade de tipos de materiais refratários, e sua classificação pode ser feita por diferentes critérios, sendo mais comum classificarmos por [14,15]:

- i. sua natureza química e mineralógica: neste quesito, a classificação se baseia nas fases majoritárias de uma formulação refratária ou no sistema químico no qual ele foi formulado. Exemplos: refratários magnesianos (formados majoritariamente por MgO), refratários aluminosos (formados majoritariamente por Al_2O_3), refratários do sistema Al_2O_3 -MgO-SiC-C;

- ii. por sua densidade: são classificados em densos ou leves, sendo que os últimos têm elevada porosidade e são aplicados como isolantes térmicos, enquanto refratários densos são menos porosos e são destinados a compor, no revestimento refratário, a face que estará em contato com o material que é processado;
- iii. por sua forma, são classificados em:
 - a. conformados ou moldados: refratários fornecidos em formatos definidos, instalados somente após a queima ou cura pelo fabricante. Exemplos: tijolos, válvulas e filtros;
 - b. não moldados ou monolíticos: são aqueles que são fornecidos sem formatos definidos, e são conformados durante a sua instalação. Podem ser fornecidos como uma mistura de partículas sólidas, massas ou líquidos. São exemplos de refratários monolíticos as argamassas refratárias, concretos, massas plásticas e tintas refratárias;
 - c. fibrosos: refratários fornecidos em formatos de fibras ou compostos por fibras. Exemplos: fibras e mantas refratárias.

Com a crescente pressão pelo desenvolvimento de rotas industriais mais eficazes, que reduzam os impactos no meio-ambiente e na sociedade, os refratários se tornaram ainda mais estratégicos. Neste sentido, o desenvolvimento de novos refratários deve acompanhar ou até mesmo provocar as alterações dos processos industriais que requerem isolamento térmico, trazendo benefícios de ordem econômica, operacional e ambiental.

2.1.2 Concretos Refratários

Como apontam Lee et al. [10], Garbers-Craig [16] e Semler [3], os refratários monolíticos ou não-moldados têm conquistado espaço em processos industriais que ocorrem em elevadas temperaturas, como os de

fabricação de aços e demais ligas metálicas. Esta classe de refratários reúne características que a torna competitiva em relação aos tradicionais refratários moldados, que são melhor representados pelos tijolos.

O uso de refratários monolíticos reduz o tempo ocioso de equipamentos industriais, pois seu processamento e instalação são mais rápidos e ocorrem *in loco*. Esta é uma vantagem em relação aos refratários conformados, que são disponibilizados para instalação somente após a moldagem e cura ou queima pelo fornecedor. Adicionalmente, revestimentos com refratários monolíticos possuem menos juntas de expansão que aqueles com tijolos. As juntas são necessárias para acomodar a expansão volumétrica de revestimentos refratários em temperaturas altas. Embora exerçam um papel importante na acomodação de tensões mecânicas, são zonas de maior susceptibilidade à corrosão quando estão em contato com escórias ou outros fluidos em elevadas temperaturas.

Dentre os vários tipos de monolíticos, os concretos se destacam por serem os principais produtos utilizados na substituição dos tijolos. Concretos refratários podem ser definidos como formulações refratárias complexas, compostas por matérias-primas de elevada qualidade e com granulometria controlada. Estas matérias-primas compõem a fração de agregados (partículas entre 20 mm e 300 μm [17]) e a matriz (partículas com tamanho inferior a 300 μm). Dentre os componentes que formam a matriz, destacam-se os sistemas ligantes, que atuam na coesão dos demais grãos, resultando na elevação da resistência mecânica do material. Há ainda outros aditivos com funções diversas, como dispersantes ou modificadores do comportamento reológico da massa.

O processamento de concretos refratários é realizado em misturadores específicos, onde à fração sólida é adicionada água ou outro líquido. A instalação pode ser feita de diversos modos, como por moldagem com presença ou ausência de vibração, projeção da massa por mangueiras ou manualmente. Uma microestrutura típica de um concreto refratário é mostrada a seguir.

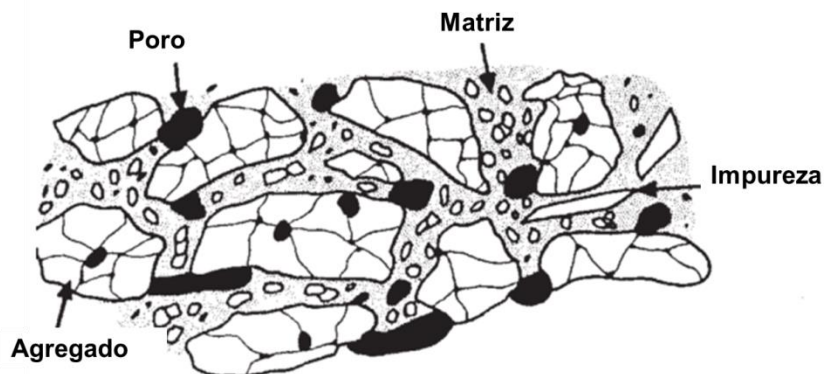


Figura 2.1 Representação da microestrutura típica de um concreto refratário após ter sido processado. (Adaptado de [10]).

Os agregados constituem o “esqueleto” da microestrutura de um concreto refratário, e podem ser grãos densos, como alumina tabular, aluminas eletrofundidas marrom ou branca e magnésia sinterizada. Agregados leves, como sílica fundida e aluminas globulares, podem ser utilizados em concretos aplicados no isolamento térmico.

O espaço entre os agregados é preenchido pela matriz, que normalmente possui composição química semelhante ao agregado, além do sistema ligante e de aditivos. Partículas da matriz preenchem a maior parte dos vazios formados pelos agregados, aumentando a resistência mecânica do material.

Quando um concreto refratário é formulado, a composição química deve ser considerada, por meio da definição das fases majoritárias, limites máximos de fases minoritárias, etc. Aspectos físicos também devem ser observados, como o balanceamento na proporção entre grãos da fração de agregados, grãos da fração de matriz, ligantes e demais aditivos utilizados. Com a variação da proporção entre os componentes sólidos e líquidos, as propriedades do material são modificadas desde seu processamento (afetando principalmente a reologia) até sua utilização em elevadas temperaturas [17].

Em relação à reologia, concretos refratários podem ser classificados como autoescoantes ou vibrados. Os primeiros apresentam, após adição de água, fluidez suficiente para que a massa escoe sem vibração. Já os denominados concretos vibrados necessitam de vibração externa para que fluam e possam ser instalados.

A definição da fração de sólidos utilizados na formulação de um concreto refratário é normalmente realizada por meio de modelos matemáticos que foram desenvolvidos para ajustar o empacotamento, minimizando a presença de vazios. Dentre estes, o elaborado por Dieger e Funk, conhecido como modelo de Alfred, é amplamente usado como ferramenta na formulação de concretos. Seguindo este modelo, é possível traçar curvas de distribuição granulométrica otimizadas, a partir da consideração dos tamanhos máximo e mínimo de partícula disponíveis. A equação das curvas teóricas é apresentada a seguir, assumindo partículas esféricas [18]:

$$CPTF = \left(\frac{D_p - D_s}{D_L - D_s} \right)^q \times 100 \quad (2.1)$$

onde, CPTF é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p , D_p é o diâmetro da partícula, D_s o diâmetro da menor partícula e D_L o diâmetro da maior partícula. O índice q , chamado módulo de distribuição, maximiza ou minimiza o empacotamento.

Com a equação do modelo de Alfred, são obtidas curvas teóricas que servem como referência para a formulação de refratários. A partir do perfil granulométrico das matérias-primas disponíveis, são realizadas interpolações até que a distribuição granulométrica da massa se aproxime da curva simulada. Para o modelo de Alfred, o máximo empacotamento ocorre para o valor de módulo de empacotamento $q = 0,37$.

2.1.3 Ligantes refratários

Os ligantes são componentes importantes em um concreto refratário, por conferirem resistência mecânica ao material após este ser processado e instalado. A ação ligante pode ocorrer após diferentes reações químicas na matriz, que geram produtos que, de alguma forma, favorecem a coesão entre os grãos. De acordo com o tipo de reação química que resulta na ação ligante, os sistemas ligantes podem ser classificados em [19,20]:

- i. Ligantes hidráulicos: são aqueles que reagem com a água, originando hidratos que preenchem os vazios da microestrutura [19]. Ligantes deste tipo são os mais utilizados atualmente em concretos. Destacam-se nesta classe o cimento de aluminato de cálcio (CAC) [21,22] e as aluminas hidratáveis [23,24];
- ii. Ligantes químicos: atuam na ligação a partir de reações distintas da de hidratação, gerando produtos que preenchem os vazios da microestrutura do concreto. Como exemplos, temos os fosfatos [6,25], os silicatos [26,27] e os oxiclорatos [28,29];
- iii. Ligantes coloidais: são suspensões aquosas de nanopartículas, que podem gelificar após entrarem em contato com aditivos específicos adicionados ao refratário. Os principais ligantes coloidais são a sílica coloidal [23,30–32] e a alumina coloidal [32,33];
- iv. Ligantes cerâmicos: são aqueles que atuam em elevadas temperaturas, a partir da formação de fases vítreas ou cristalinas que ocasionam a elevação da resistência mecânica do material. As argilas [16] e aditivos que aceleram a sinterização, como aqueles a base de boro [34] são alguns exemplos de ligantes cerâmicos.

A importância do ligante em um refratário se estende além da habilidade de conferir a resistência mecânica ao material. Este componente também pode contribuir na definição das propriedades termomecânicas e termoquímicas dos concretos. Por isso, há a busca constante por novos sistemas ligantes, que

confirmam também melhores propriedades ao material em elevada temperatura, e possam favorecer o desenvolvimento de novos tipos de concretos refratários, que atendam melhor às demandas industriais contemporâneas.

2.2 Óxido de magnésio

O óxido de magnésio (MgO) é um óxido básico, também conhecido como magnésia, ou pela sua fase mineral, periclásio. Trata-se de uma das matérias-primas mais utilizadas na fabricação de materiais refratários [35], mas também tem aplicações importantes em catálise heterogênea [36,37], cimentos [38,39], nutrição animal, tratamento de solos e de efluentes industriais [40]. Uma recente aplicação do MgO para fins energéticos tem sido abordada, devido à capacidade que este óxido possui para armazenar energia térmica durante ciclos de hidratação e desidratação. Desta forma, o MgO pode ser utilizado para estocar calor gerado em processos industriais [41–45].

Entre suas propriedades, as de interesse para a indústria refratária são a elevada temperatura de fusão, de aproximadamente 2800°C, e sua resistência à corrosão por escórias siderúrgicas ricas em óxidos básicos [46].

2.2.1 Características físicas e químicas

No óxido de magnésio, os ânions O^{2-} formam a estrutura cristalina cúbica de faces centradas, enquanto os cátions Mg^{2+} ocupam os interstícios octaédricos. Sua célula unitária tem parâmetro de rede de 4,2112 ângstrons e o número de coordenação de cada íon, no interior de um cristal, é igual a 6. Uma representação da rede cristalina do MgO é mostrada na Figura 2.2.

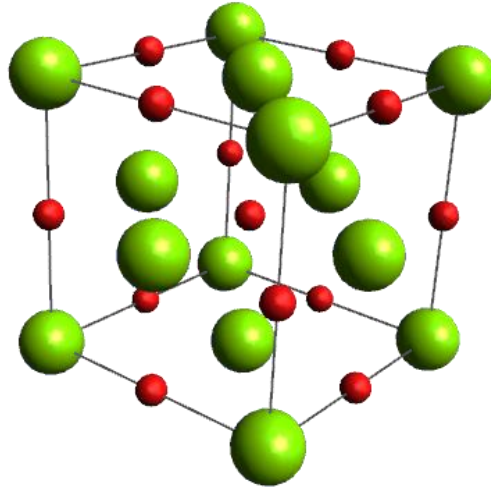


Figura 2.2 Representação da estrutura cristalina do MgO.

Devido à estrutura cúbica de faces centradas formada pelos ânions O²⁻, a superfície dos cristais de MgO é formada por planos da família {100}, que apresentam a maior densidade planar, e conseqüentemente, maior estabilidade termodinâmica. Em uma superfície perfeita, os íons apresentam número de coordenação 5 [47,48]. Embora esta seja a situação mais estável, defeitos estão presentes na superfície dos grãos de MgO. Como o cristal não é infinito, as próprias regiões limítrofes são encaradas como defeitos, pois apresentam íons com número de coordenação inferior a 5. As arestas são formadas por íons de coordenação 4 e as quinas, por íons de coordenação 3 [49–51].

Especialmente nas regiões mais internas da superfície dos cristais de MgO, ainda há a possibilidade de existência de vacâncias originadas pela ausência de átomos de oxigênio ou magnésio [36,51,52]. Estas vacâncias causam variações locais de densidade de carga, e acarretam na relaxação da estrutura, ou seja, provocam a aproximação dos íons locais, expondo os íons mais internos do cristal. Estes defeitos, da mesma forma que as superfícies, arestas e quinas, são constituídos por cátions de baixo número de coordenação [49,52]. Adicionalmente, a presença de impurezas que podem substituir os cátions Mg²⁺ também pode ser encarada como defeito. Estas

impurezas, caracterizadas por íons estranhos à estrutura, podem distorcer a rede cristalina e também modificar as propriedades químicas locais [51].

Uma representação dos tipos de defeitos superficiais caracterizados por íons com número de coordenação igual ou inferior a 5, pode ser verificada na Figura 2.3.

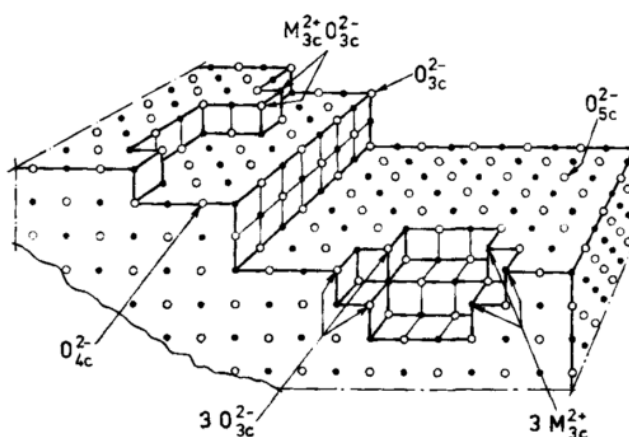


Figura 2.3 Representação de defeitos superficiais presentes nos cristais de MgO, onde íons de menor número de coordenação são identificados da seguinte forma: $Q X_{pc}^N$, mostrando a quantidade (Q), o número de coordenação (pc) do íon (X) e sua respectiva carga (N) [52].

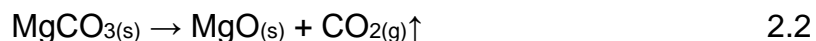
As propriedades químicas da superfície do MgO são fortemente alteradas pela presença dos defeitos [51]. Quando tomamos a superfície perfeita do MgO como um conjunto de íons ordenados e coordenados por 5 outros íons, organizados conforme o plano (100) de sua rede cristalina, é verificada uma deslocalização de elétrons do magnésio para o oxigênio. Isso confere aos sítios ocupados pelos ânions O^{2-} um forte caráter básico, isto é, são sítios doadores de elétrons [50,53]. Em contrapartida, sítios ocupados por Mg^{2+} são deficientes em elétrons, apresentando caráter ácido forte e, portanto, aceitam elétrons [50,54]. Quando vacâncias são geradas, o relaxamento da estrutura acentua os caracteres ácido e básico de sítios ocupados por Mg^{2+} e O^{2-} respectivamente, a partir do deslocamento dos elétrons livres para o centro

da vacância, gerando os denominados centros de cor ou centros F [51,55]. Desta forma, a reatividade do sítio é elevada, pois o caráter receptor de elétron do Mg^{2+} próximos ao defeito é aumentado.

Nas regiões limítrofes dos cristais de MgO há uma maior polarização de cargas, facilitando a adsorção das moléculas diversas na superfície. Baseado ainda no reforço dos caracteres ácidos e básicos que os defeitos superficiais conferem aos íons próximos, pode-se prever quais são os mecanismos de adsorção de diferentes espécies químicas quando estão em contato com a superfície do MgO.

2.2.2 Processos de obtenção do óxido de magnésio utilizado em refratários

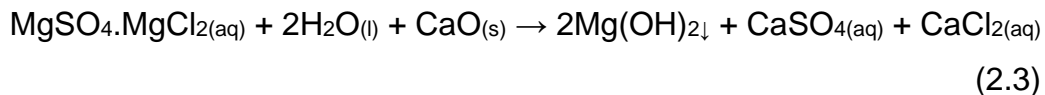
As magnésias que são utilizadas na fabricação de materiais refratários são obtidas por meio de duas rotas distintas [56]. A primeira se dá a partir da calcinação da magnesita ($MgCO_3$), extraída de minas terrestres, principalmente localizadas no Brasil, China, Índia, Austrália, Rússia e Coreia do Norte [40]. Da decomposição da magnesita a aproximadamente $700^\circ C$ gera-se o MgO, seguindo a equação (2.2):



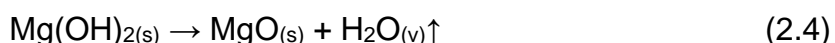
É comum que a calcinação seja realizada em temperaturas bem superiores àquela de decomposição do carbonato de magnésio, com o objetivo de se promover o crescimento de cristais. Por exemplo, há processos em que o tratamento térmico atinge temperaturas superiores a $2200^\circ C$, permitindo a obtenção da magnésia sinterizada, que é uma das fontes mais utilizadas para fabricação de tijolos refratários.

Outra forma de obtenção de MgO para fins refratários se dá a partir da água do mar, rica em sulfatos e cloretos de magnésio [58]. Neste caso, são

realizados tratamentos que resultam na precipitação de magnésia, a partir da reação a seguir:



Da reação anterior é obtida brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, que é a seguir calcinada, gerando MgO:



Dependendo da temperatura e do tempo de calcinação da magnesita ou da brucita, diferentes tipos de magnésias podem ser obtidos. Na próxima seção são apresentadas as magnésias mais utilizadas em refratários.

2.2.3 Tipos de magnésia

Como Liu *et al.* [59] reportaram, a temperatura de calcinação da magnesita é decisiva na determinação da área superficial e tamanho de cristais de MgO obtidos, e conseqüentemente, definem a reatividade da matéria-prima final. Por isso, tipicamente, a classificação das magnésias é feita de acordo com a sua temperatura de calcinação. Por meio desta, pode-se classificá-las em [57,60]:

- (i) Magnésias cáusticas ou "*light burned*": são aquelas obtidas após a calcinação em temperaturas entre 700°C e 1000°C. Esta magnésia reage facilmente com a água, devido à elevada área superficial e pequeno tamanho de cristais;
- (ii) Magnésias "*hard burned*": magnésias obtidas através da calcinação entre temperaturas de 1000°C a 1500°C. São menos reativas que as cáusticas e também possuem menor área superficial;
- (iii) Magnésias calcinadas à morte, magnésias sinterizadas, sínter de magnésia ou "*dead burned*": são aquelas calcinadas em temperaturas

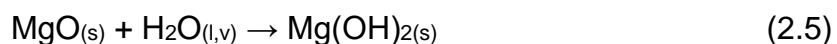
entre 1500°C e superiores a 2000°C. Estas originam uma matéria-prima de baixa reatividade, que é muito utilizada na fabricação de refratários;

- (iv) Magnésias eletrofundidas: são agregados obtidos a partir da eletrofusão de magnésias, em temperaturas superiores à de fusão do MgO, que é próxima de 2800°C. São obtidos grãos de baixíssima reatividade, com cristais grandes e com poucos poros. Possuem elevado custo e são aplicados em situações que demandem excelente desempenho.

Dentre os tipos disponíveis, as magnésias “*hard burned*”, calcinadas à morte e eletrofundidas são as mais utilizadas em materiais refratários, devido à menor reatividade que apresentam. O uso de MgO é mais amplo em tijolos, e ainda é limitado em concretos, devido aos efeitos negativos ocasionados pela hidratação do óxido durante o processamento destes [61]. Tais efeitos são apresentados a seguir.

2.2.4 Uso de MgO em concretos refratários

O MgO possui elevada reatividade com água em seus estados líquido ou vapor, resultando na formação de hidróxido de magnésio ou brucita [Mg(OH)₂], a partir da seguinte reação geral:



Em refratários, a hidratação do MgO, principalmente em frações granulométricas mais finas, pode ocasionar o surgimento de trincas de hidratação. Dependendo de como é formada, a brucita pode levar à completa fragmentação do material. Por isso há grande cuidado durante o processamento, armazenamento e uso destes materiais, evitando o seu contato com água.

Como já mencionado, devido às alterações decorrentes da reação do MgO com água, o uso desta matéria-prima é dificultada em concretos. Diferentes efeitos que foram observados em concretos contendo MgO e que são associados à hidratação da magnésia são:

- i- Redução do tempo de trabalhabilidade do concreto, levando a dificuldades de moldagem do material [7,61];
- ii- Expansão volumétrica do concreto durante a cura, devido à diferença de densidade entre o MgO e o Mg(OH)₂ que se forma [6,62];
- iii- Possível aumento do grau de hidratação durante a secagem, devido à maior reatividade da água quente e do vapor de água. Como nesta situação o concreto não consegue acomodar a tensão gerada pelo Mg(OH)₂, pode ocorrer o trincamento do concreto [61,63];
- iv- Durante o primeiro ciclo de aquecimento, o Mg(OH)₂ se decompõe entre 350°C e 600°C, eliminando vapor de água e reduzindo a resistência mecânica do material. Dependendo da taxa de aquecimento empregada e do volume do corpo, há riscos de explosão devido ao acúmulo de vapor de água no interior do material [6].

Alguns estudos investigaram estratégias para contornar os efeitos negativos ocasionados pela formação expansiva da brucita na matriz de concretos refratários. A partir de diferentes técnicas que, em suma, visam controlar a cinética de hidratação, estas pesquisas também apontam para o potencial uso de magnésias como ligante [5,13,64]. Caso a hidratação do MgO presente na matriz de concretos for controlada, pode ocorrer a compressão moderada dos grãos na microestrutura, elevando a resistência mecânica do material. Durante o aquecimento, a magnésia pode reagir com Al₂O₃ e originar espinélio (MgAl₂O₄). A formação desta fase melhora as propriedades termomecânicas e termoquímicas do material, como recentemente observado por Wang e Sichen [65]. Esta concepção de aplicação tecnológica provavelmente pode ser estendida também para refratários moldados.

Como os principais problemas associados à utilização do óxido de magnésio em refratários se dá pela interação com a água, é importante

compreender melhor a dinâmica da mesma. Os próximos capítulos se concentram então na exposição de aspectos relevantes sobre o sistema MgO-água.

2.3 Sistema MgO-H₂O

Além do MgO e água, a outra fase prevista no sistema MgO-H₂O é o Mg(OH)₂ (hidróxido de magnésio ou brucita). Este hidróxido é estável em uma ampla faixa de temperatura e pressão, e seu estudo é de interesse principalmente nos campos da petrologia e geologia [66]. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema aqui discutido está representado na Figura 2.4. Esta ilustração mostra o grande campo de estabilidade termodinâmica da brucita. Observe que, em condições de equilíbrio termodinâmico, apenas para temperaturas acima de 300°C e pressões próximas à ambiente (1 atm ≈ 1,01.10⁻⁴ GPa) é que o periclásio é mais estável que o hidróxido de magnésio.

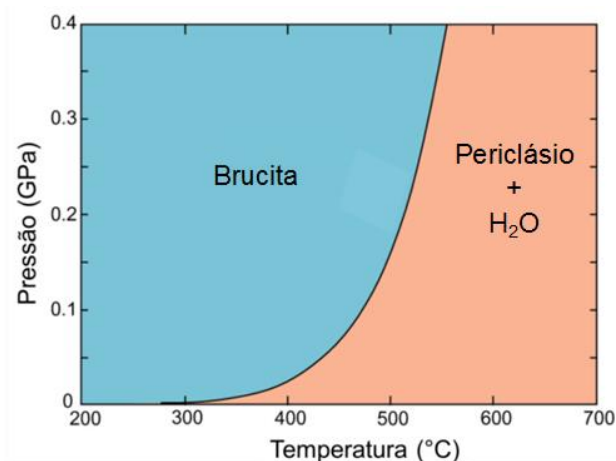


Figura 2.4 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema MgO-H₂O. (Adaptado de [67])

A estrutura cristalina da brucita é do tipo hexagonal e sua rede cristalina pode ser descrita como o empilhamento de camadas de hidroxila e magnésio,

que são paralelas aos planos da família $\{0001\}$. Entre duas camadas de ânions OH^- , que formam uma estrutura hexagonal, há uma de cátions Mg^{2+} [57], e cada Mg^{2+} está coordenado por 6 hidroxilas. As camadas interagem entre si por meio de ligações secundárias, originadas entre as hidroxilas vizinhas. A representação da rede cristalina é apresentada na Figura 2.5 (a e b). Sua célula unitária, que está representada na Figura 2.5 (c), tem os seguintes parâmetros de rede: eixos a e b medindo 3,147 Å, e o eixo c com 4,769 Å.

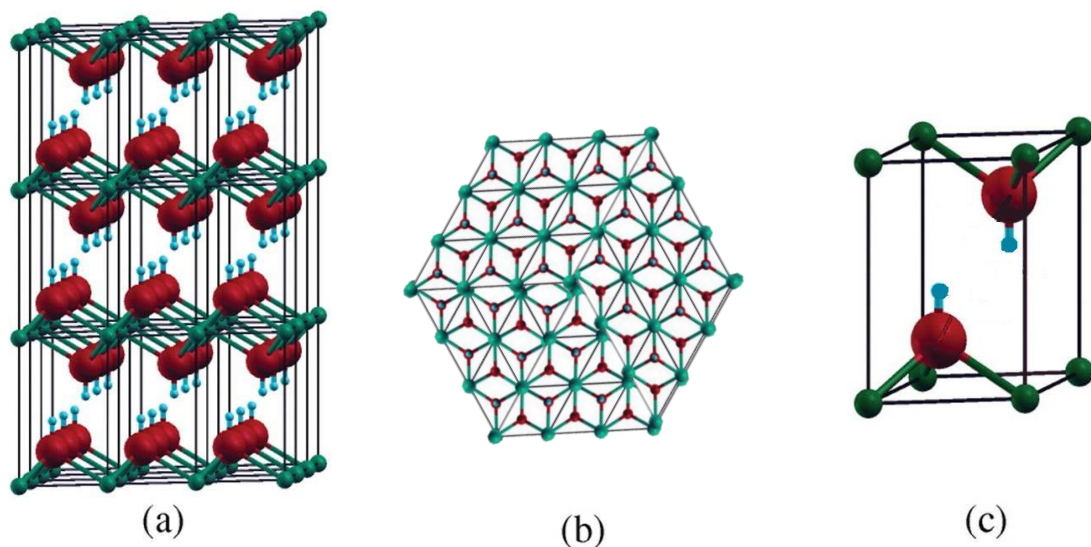


Figura 2.5 Representação de uma rede cristalina da brucita vista do plano $(10\bar{1}0)$ (a) e do plano (0001) (b) e sua célula unitária (c). Esferas vermelhas representam oxigênio, esferas azuis representam o hidrogênio e esferas verdes, o magnésio [68].

2.3.1 Mecanismos de hidratação do MgO

O mecanismo pelo qual o MgO reage com água compreende, primeiramente, a adsorção de OH^- ou H^+ na superfície das partículas do óxido [61]. A seguir, há uma etapa de dissolução do cátion Mg^{2+} , nucleação e

crescimento do hidróxido [46,70]. Durante a etapa de dissolução, a forma estável em que o cátion Mg^{2+} se encontra no meio reacional não varia com o pH do meio, como é possível verificar no diagrama de Pourbaix do sistema MgO-H₂O (Figura 2.6) [6]. Por outro lado, a taxa de dissolução das partículas varia com a faixa de pH, com a temperatura e também com a pressão do sistema, e podem interferir na cinética da reação [7]. Como resultado, são obtidos cristais de $Mg(OH)_2$ em diferentes tamanhos.

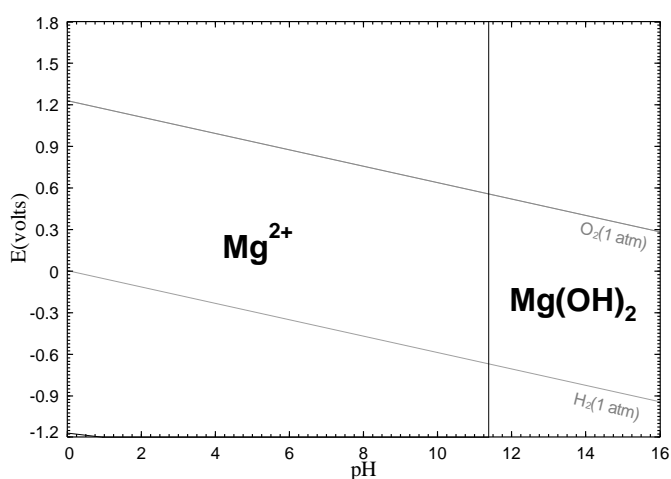
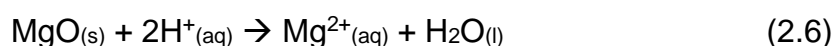


Figura 2.6 Diagrama de Pourbaix (E x pH) do sistema MgO-H₂O a 25°C e pressão ambiente, mostrando a ampla faixa de pH em que o cátion Mg^{2+} é estável em meio aquoso.

A formação de brucita a partir da reação de MgO com água segue as seguintes etapas [63,69,71]:

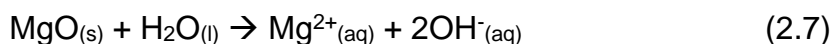
- i. O MgO é dissolvido após a adsorção de íons na superfície das partículas:

Em $pH < 5$, a dissolução ocorre após o ataque com íons H^+ , de acordo com a reação a seguir:

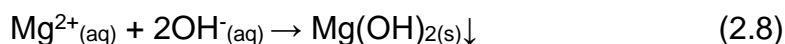


Em pH ~5, a taxa de dissolução depende da concentração de prótons, seguindo a mesma reação anterior;

Em pH > 7, a dissolução do MgO é determinada pela adsorção de OH⁻ na superfície das partículas, seguida da dissolução dos ânions Mg²⁺ e OH⁻, de acordo com a reação geral:



- ii. A dissolução é progressiva até que ocorra a supersaturação de Mg²⁺ em solução;
- iii. Após a supersaturação, cristais de brucita são nucleados e crescem. A nucleação ocorre em contornos de grãos e em planos cristalográficos preferenciais, a partir da reação entre os íons gerados anteriormente:



A densidade volumétrica da brucita é $\rho_{\text{brucita}} = 2,34 \text{ g/cm}^3$. Devido à diferença entre a estrutura cristalina e densidade do MgO ($\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$) e do Mg(OH)₂, a formação de brucita a partir da reação da magnésia com água é acompanhada de uma variação positiva de volume. Alterações na cinética de geração do produto de hidratação podem ocorrer dependendo da natureza da magnésia. Por exemplo, em magnésias policristalinas, a formação de brucita ocorrerá nos contornos dos cristais. Com a expansão volumétrica ocasionada, estes contornos são tensionados e levam ao rompimento da partícula inicial em partículas menores ou monocristais. Com isso, novas superfícies são expostas ao meio reacional, que podem reagir e elevar a quantidade de Mg(OH)₂. A taxa de reação diminui quando a geração de superfícies for reduzida [63,72]. Estes mecanismos estão ilustrados na Figura 2.7, onde a formação de brucita é maior nos contornos de grão (I), o que leva à desintegração da partícula em outras menores (II), expondo novas superfícies ao contato com a água. Estas novas superfícies também se hidratam, resultando na fragmentação das partículas em monocristais (III). Após a formação da camada de brucita na superfície destes monocristais, a reação é determinada pela difusão de água e a taxa de

conversão é então reduzida (IV). Apenas recentemente um trabalho publicado registrou por microscopia eletrônica de varredura o evento de desintegração de uma magnésia policristalina devido à formação de brucita [73].

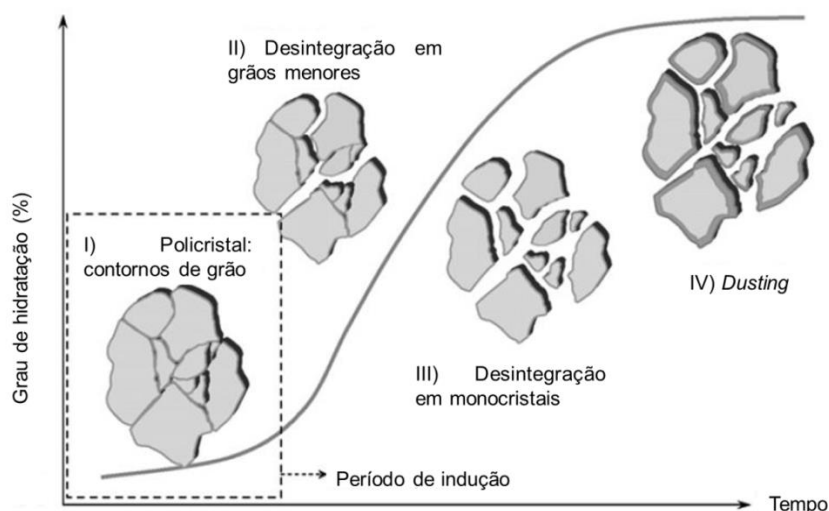


Figura 2.7 Curva cinética esquemática da hidratação de um grão policristalino de magnésia, conforme Kitamura *et al.* [63]

2.3.2 Mecanismos de nucleação e crescimento do $Mg(OH)_2$

A partir de estudos de calorimetria isotérmica da reação de diferentes magnésias com água, Liu *et al.* [71] e Thomas *et al.* [74] descreveram o processo de hidratação do óxido de magnésio a partir do modelo de nucleação e crescimento de cristais proposto por Cahn [75] em 1956. Neste modelo, assume-se que existem sítios favoráveis para a nucleação, sendo eles localizados nas faces de partículas presentes no meio. Micrografias das superfícies de magnésias cáusticas (Figura 2.8-A), sinterizadas (Figura 2.8-B) e de monocristais (Figura 2.9) após hidratação em sistemas contendo apenas água, vistas por diferentes autores [63,69,76], mostram que a formação de brucita ocorre na superfície do MgO, reforçando a ideia de que o mecanismo

de formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ compreende a nucleação e crescimento nas regiões limítrofes dos cristais de magnésia.

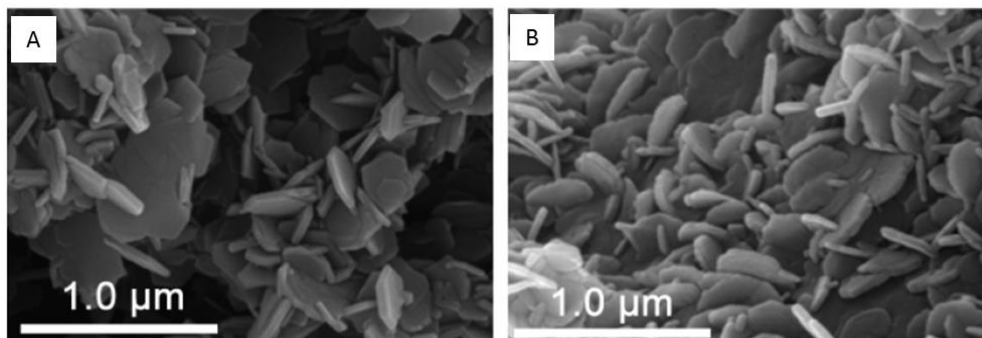


Figura 2.8 Micrografias de uma partícula de magnésia cáustica (A) e de uma magnésia sinterizada (B) após hidratação em suspensão aquosa a 24°C e pressão ambiente por 24 horas, mostrando cristais de brucita por toda a superfície [76].

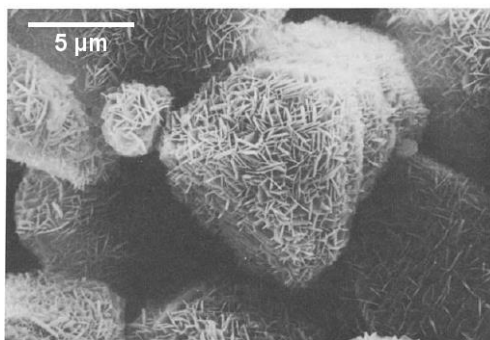


Figura 2.9 Micrografia de um monocristal de MgO (medindo entre 5 e 10 μm), após hidratação em suspensão aquosa a 25°C e pressão ambiente. Note a formação de brucita por toda a superfície [69].

A nucleação da brucita também foi observada por Sharma *et al.* [77] por meio da microscopia eletrônica de transmissão, e por Sasahara *et al.* [78] com uso da microscopia de força atômica, durante a hidratação de cristais de MgO .

Com a formação de núcleos estáveis na superfície das partículas, o crescimento dos cristais é verificado até que haja o encontro com outros cristais em formação. Quando este evento ocorre, o crescimento de ambos é interrompido [74,75,79,80]. A cinética da transformação pode ser descrita a partir das equações abaixo (2.9-2.11) [79], que definem a fração da nova fase que se formou, $[X(t)]$. Este termo representa a diferença entre a fração total de matéria e a fração disponível para nucleação e crescimento:

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ -2O_V^B \int_0^{Gt} [1 - \exp(-Y^e)] dy \right\} \quad (2.9)$$

Na equação anterior, as variáveis são O_V^B , que representa a razão entre a área de contorno em relação ao volume no qual a nucleação pode ocorrer, sendo expresso normalmente em μm^{-1} ; G corresponde à taxa de crescimento linear do cristal em qualquer direção, em unidades expressas em $\mu\text{m h}^{-1}$, t corresponde ao tempo em horas e y , a unidade de distância entre duas superfícies onde a nucleação pode ocorrer, em micrometros. Note que esta variável desaparece após a integração, que é realizada de forma numérica. O termo Y^e , presente na integral, é definido por:

$$Y^e = \frac{\pi I_B}{3} G^2 t^3 \left(1 - \frac{3y^2}{G^2 t^2} + \frac{2y^3}{G^3 t^3} \right) \quad \left(\text{se } t > \frac{y}{G} \right) \quad (2.10)$$

ou

$$Y^e = 0 \quad \left(\text{se } t < \frac{y}{G} \right) \quad (2.11)$$

onde, além das variáveis definidas anteriormente, há o termo I_B , que corresponde à taxa de nucleação da nova fase, cuja unidade típica é dada em $\mu\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

2.3.3 Influência das características do meio e das partículas de MgO na cinética de reação

Uma forma mais conveniente de expressar a dependência da cinética da reação com os aspectos físico-químicos seria relacioná-las em constantes que reúnam as variáveis físicas do sistema e também as características das partículas. Neste sentido, Thomas [79] propôs duas constantes independentes, k_B e k_G , que permitem descrever a cinética de nucleação e crescimento de cristais em contornos de grãos, respectivamente. Elas são apresentadas a seguir:

$$k_b = (I_B O_V^B)^{\frac{1}{4}} (G^3)^{\frac{1}{4}} \quad (2.12)$$

$$k_g = G O_V^B \quad (2.13)$$

A razão entre k_B e k_G , apresentada abaixo, determina como os cristais se formarão na superfície da partícula:

$$\frac{k_b}{k_g} = \frac{\left(\frac{I_B}{G}\right)^{\frac{1}{4}}}{[(O_V^B)^3]^{\frac{1}{4}}} \quad (2.14)$$

Da relação anterior decorre que, caso a densidade de sítios ativos seja grande em relação à quantidade de sítios preferenciais para nucleação (quantificada no termo O_V^B), então $k_B \gg k_G$. Neste caso, haverá uma elevada densidade de núcleos por superfície, aproximando-se da situação denominada por Cahn como saturação de sítios [75]. Portanto, a fração de área transformada será maior que a fração de volume transformada, isto é: quando a densidade de núcleos por área for grande, todos os núcleos crescerão pouco, pois tenderão a encostar uns nos outros rapidamente. Por isso, a variação de volume, resultante do crescimento dos cristais, será menor. Como a quantidade

de núcleos por área de superfície é elevada, a fração de área superficial coberta com o produto nucleado será grande. Consequentemente, ocorrerá uma queda progressiva na quantidade de núcleos que se formam com o avanço do tempo. Com isso, os núcleos já formados crescerão pouco, e recobrirão a superfície onde os sítios foram ativados.

Realizando análise semelhante da equação (2.14) quando a quantidade de sítios ativos for pequena em relação à quantidade de sítios favoráveis à nucleação, então $k_B \ll k_G$. Nesta situação, poucos núcleos serão formados frente à quantidade total de sítios existentes. Devido à menor quantidade de núcleos, a taxa de transformação em volume será maior que a taxa de transformação em área, isto é, os cristais terão maior liberdade para crescerem. Em termos práticos, k_B descreve a taxa na qual a superfície fica coberta pelos cristais, e k_G expressa a taxa na qual o cristal cresce para fora da partícula. A Figura 2.10 representa o efeito da densidade de sítios ativos na forma em que os cristais de brucita se formam na superfície do MgO.

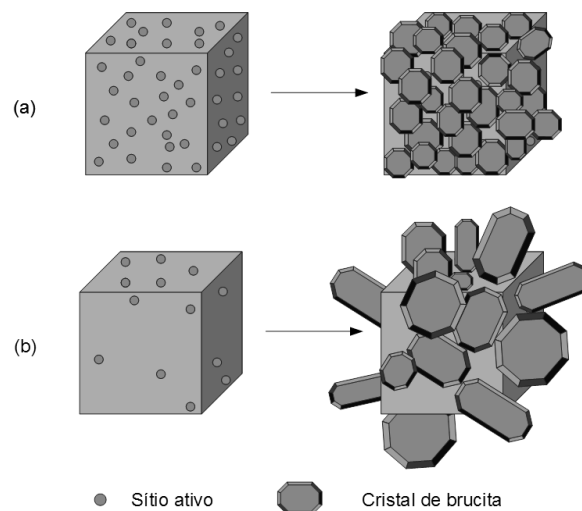


Figura 2.10 Representação esquemática da hipótese, mostrando uma partícula com elevada densidade de sítios ativos (a) e de uma partícula com pequena densidade de sítios ativos (b) e suas respectivas configurações após a formação da brucita.

2.4 Mecanismos de controle da hidratação de magnésias

À luz do modelo cinético de Cahn, é possível inferir sobre possíveis mecanismos que permitam que o processo de hidratação de magnésias seja controlado. Há diferentes variáveis físico-químicas que podem alterar o equilíbrio químico do sistema ou atuar mais diretamente nos aspectos físicos da magnésia, ativando ou desativando sítios de nucleação. Alguns mecanismos de controle da hidratação de magnésias são discutidos a seguir.

2.4.1 O efeito da temperatura e área superficial na hidratação do MgO

A temperatura do sistema é uma variável importante na reação de hidratação, pois se relaciona diretamente com a energia de ativação dos processos que resultam na formação de brucita [35]. Como se trata de uma variável físico-química de fácil controle, pode ser utilizada para ajustar a cinética de hidratação do MgO. Thomas *et al.* [74] apontaram que a temperatura exerce papel importante na definição das taxas cinéticas de formação de núcleos e crescimento de cristais de brucita. Neste caso, com a elevação da temperatura, o crescimento dos cristais é favorecido, como foi reportado também por Láska *et al.* [81]. Temperaturas mais amenas, por outro lado, podem favorecer a formação de muitos sítios de nucleação, limitando o crescimento dos cristais.

O efeito da temperatura na hidratação de várias magnésias pode ser visto em diferentes estudos [35,46,63,69,74,82,83], que utilizaram distintas técnicas experimentais para acompanhar a cinética de hidratação em uma determinada temperatura. Como exemplo, a Figura 2.11 ilustra o efeito da temperatura de hidratação para uma magnésia cáustica com área superficial de $16,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, em um procedimento de hidratação em suspensão aquosa. Nesta imagem, é possível observar que, com a elevação da temperatura, o grau de hidratação e a taxa de crescimento do grau de hidratação são superiores.

Além da temperatura do meio, características físicas da magnésia utilizada podem influenciar no processo de hidratação. Dentre vários aspectos físicos, como morfologia dos cristais e tamanho dos poros das partículas [73], a relação entre a área superficial específica e a cinética de hidratação do MgO também foi avaliada.

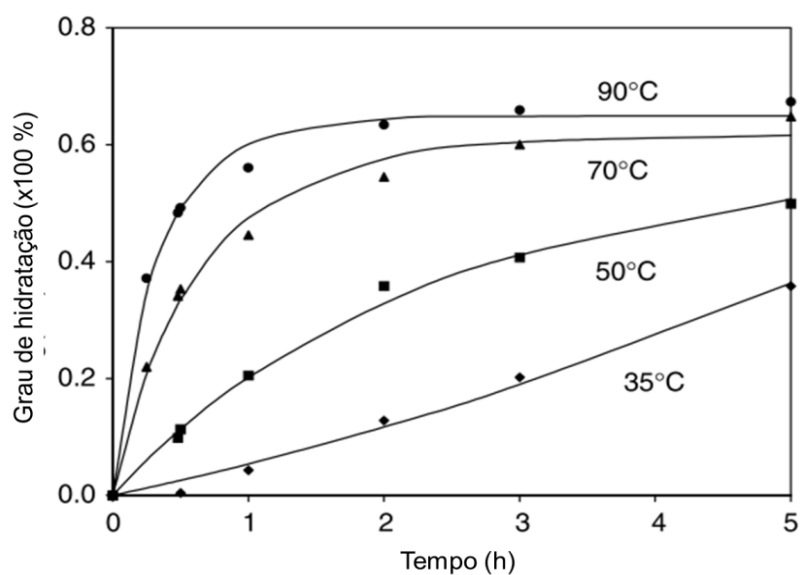


Figura 2.11 Grau de hidratação de uma magnésia cáustica após reagir com água em diferentes temperaturas. (Adaptado de [82]).

A área superficial específica das magnésias obtidas da magnesita variam em função da temperatura de calcinação [82]. Magnésias cáusticas apresentam maior área superficial e conseqüentemente uma maior concentração de defeitos na superfície em relação a magnésias calcinadas à morte [74]. Sendo assim, as magnésias cáusticas tendem a reagir rapidamente com a água, pois apresentam uma elevada quantidade de sítios favoráveis à nucleação de hidróxido de magnésio [65]. Em contrapartida, as magnésias que são obtidas por meio da calcinação da magnesita em temperaturas superiores a 1000°C têm menor área superficial específica e apresentam uma taxa de hidratação reduzida.

A relação entre área superficial específica e a reatividade das magnésias é ilustrada na Figura 2.12. Nela, é mostrada a evolução do grau de hidratação com o tempo para magnésias com distintas reatividades mantidas em um meio a 40°C e 80% de umidade relativa [59].

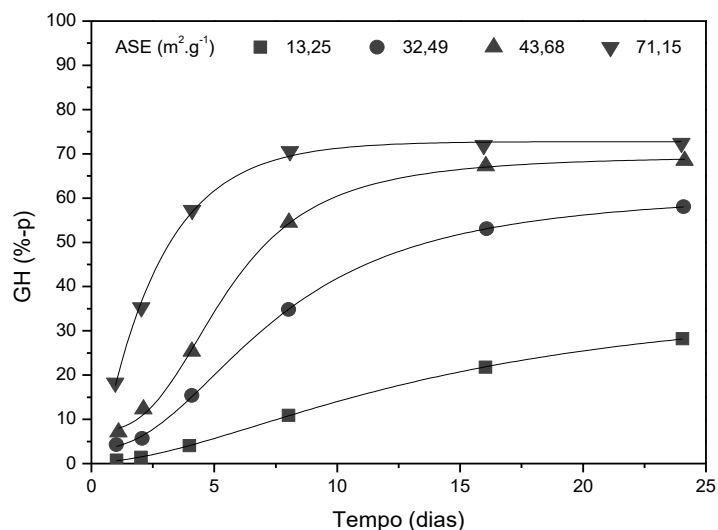


Figura 2.12 Grau de hidratação (GH) de magnésias com distintas áreas superficiais específicas (ASE), obtidas após calcinação da magnesita. Condições de hidratação: 40°C, com atmosfera com umidade relativa média de 80%. (Adaptado de [59]).

Com os resultados mostrados na Figura 2.12 pode-se concluir que o grau de hidratação atingido e a taxa de hidratação foram maiores quando magnésias de maior área superficial foram utilizadas. Estes resultados apontam para a relação direta existente entre a reatividade de uma magnésia e a sua área superficial específica [86,87].

Estudos mais recentes sugerem que os mecanismos de hidratação de magnésias com distintas áreas superficiais podem se diferenciar, uma vez que magnésias mais reativas sofrem um processo autocatalítico durante a

hidratação, devido à intensa liberação de calor. Estes eventos são mais intensos quando a quantidade de sólidos e o volume são maiores [35,73].

2.4.2 Uso de aditivos para controlar a cinética de formação do $Mg(OH)_2$

De acordo com o modelo de Cahn, o controle cinético da reação e também a definição do tamanho final dos cristais depende da densidade de núcleos formados por superfície. Neste caso, a densidade de sítios favoráveis à nucleação e a taxa de ativação de sítios são algumas variáveis que podem ser utilizadas para que se tenha então o controle da formação dos cristais na superfície dos grãos.

Como discutido, o tempo, a temperatura e a natureza da fonte de magnésia utilizada são variáveis que alteram a cinética da hidratação. Adicionalmente, a associação ao sistema $MgO-H_2O$ de certas espécies químicas, também pode favorecer o controle da reação. Neste sentido, uma série de aditivos foram reportados na literatura por atuarem no retardo ou aceleração da reação de hidratação de magnésias [4,6,27,62,83,88,89].

A seguir são apresentados alguns aditivos que interagem no sistema MgO -água de forma a modificar sua cinética de interação.

2.4.2.1 Aditivos que inibem a hidratação do MgO

Entre os aditivos que atuam no bloqueio da hidratação, encontram-se os quelantes, como o ácido cítrico e o ácido tartárico [4], ligantes hidráulicos (por exemplo, cimentos de aluminato de cálcio e aluminas hidratáveis) [2,90,91], fontes de sílica amorfa [6,11] e silicofosfatos [6]. Os mecanismos de ação se diferem, como poderá ser notado a seguir. Entretanto, o resultado final é sempre o bloqueio da hidratação.

2.4.2.1.1 Quelantes

Os quelantes formam a classe de moléculas que têm a habilidade de capturar íons metálicos em solução, retendo-os em suas estruturas [92]. Devido à capacidade que estas moléculas apresentam de extraírem do meio aquoso cátions metálicos, o seu uso pode interferir na cadeia de mecanismos de hidratação do MgO. Estes aditivos atuam principalmente na etapa de dissolução de Mg^{2+} . Baseados nesta ideia, Amaral *et al.* [4] investigaram o efeito dos quelantes ácido cítrico, ácido tartárico, citrato de sódio e ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA) na hidratação de um sínter de magnésia a 50°C. Os resultados de grau de hidratação e expansão volumétrica de suspensões contendo sínter, água e quelante são mostradas na Figura 2.13.

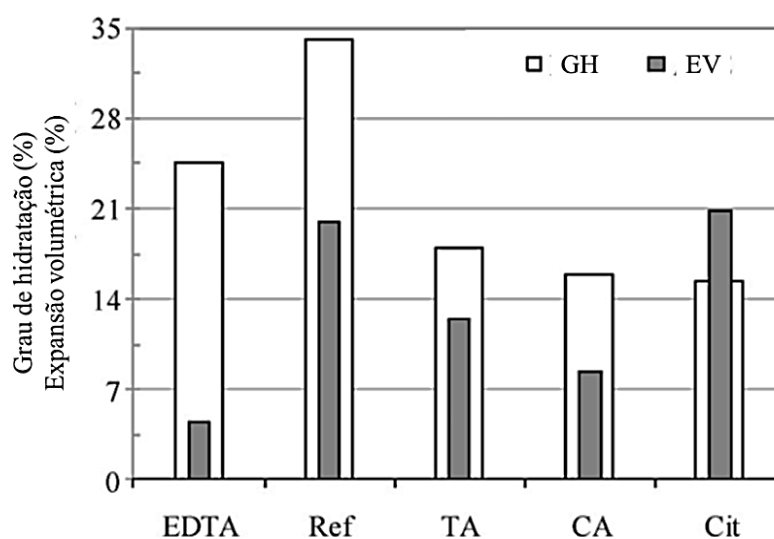


Figura 2.13 Grau de hidratação (GH) e expansão volumétrica (EV) de suspensões mantidas a 50°C por 7 dias. As suspensões continham 67%-p de sínter de magnésia e 0,3%-p de um dos seguintes quelantes: EDTA (ácido etilendiamino tetra-acético), TA (ácido tartárico), CA (ácido cítrico) ou Cit (Citrato de sódio). Também são mostrados resultados para uma referência (REF), composta apenas por sínter de MgO e água. [4]

O uso de quelantes diminuiu o grau de hidratação do sínter de magnésia, e reduziu também a expansão volumétrica das suspensões. A elevada expansão volumétrica observada quando citrato de sódio foi utilizado foi relacionada pelos autores à forma como as trincas se propagaram no corpo. Sendo assim, em sua maioria pode-se dizer que quelantes atuaram como aditivos anti-hidratantes para o óxido de magnésio.

2.4.2.1.2 Ligantes hidráulicos

Os ligantes hidráulicos, como o cimento de aluminato de cálcio e a alumina hidratável, também podem reduzir a hidratação de magnésias. Entretanto, este efeito depende do teor de ligante utilizado e da reatividade do MgO [62,76,90,93]. Quando estes aditivos são aplicados ao sistema MgO-água, modificações no equilíbrio físico-químico ocorrem, devido primeiramente à competição das espécies químicas pela água e a variação do pH do meio [90]. Em segundo lugar, pode ocorrer a reação entre os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e água, gerando um composto denominado hidrotalcita. Este composto tem estrutura lamelar e se forma na superfície dos grãos de MgO, podendo atuar como uma barreira física na superfície do óxido, limitando sua hidratação [76,90,93].

As hidrotalcitas podem ser obtidas por meio da reação entre hidróxidos de alumínio e hidróxidos de magnésio em meio aquoso [93–96]. O efeito da formação destas fases como produtos da reação entre MgO e alumina hidratável na matriz de concretos magnesianos [97] ou aluminosos [90] foi reportado. Nestes estudos, foi verificado que concretos com hidrotalcitas formadas *in situ* alcançaram maior resistência mecânica após etapas de cura e secagem, se comparados aos sistemas sem alumina hidratável. Diferentes autores [94,98,99] destacaram a atuação de fases do tipo hidrotalcita na inibição da hidratação do MgO, como agentes geradores de poros ou ligantes. Como vantagem adicional, após a decomposição das hidrotalcitas, a

proximidade entre os óxidos de magnésio e alumínio resultantes pode facilitar a formação do espinélio (MgAl_2O_4) [10,100–102].

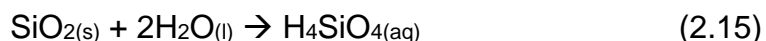
Devido às fases que se formam pela interação entre Mg^{2+} e Al^{3+} com água, é difícil avaliar de forma quantitativa a presença de brucita. Ambos os hidratos se decompõem em temperaturas próximas, e limita o uso de técnicas de análise térmica para identificação de fases. Desta forma, a inibição da formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é vista a partir de difratogramas de raios X, e de forma mais indireta, a partir de medidas de variação linear dimensional do sistema.

2.4.2.1.3 Matérias-primas a base de sílica amorfa

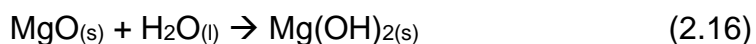
As fontes de sílica amorfa, como microsílica [11,27,103] ou silico-fosfatos [6], também são aditivos que inibem a hidratação da magnésia, por meio da reação com a brucita inicialmente formada. Da interação entre a sílica e o hidróxido de magnésio é gerado o silicato de magnésio hidratado, também conhecido como gel M-S-H [104–107]. Este, da mesma forma que a hidrotalcita, cobre a superfície dos grãos de MgO , limitando o acesso de moléculas de água aos sítios de nucleação.

A sequência de reações químicas que resultam na formação do gel M-S-H é dada a seguir [6,11,108]:

- i. Interação da sílica com água, liberando ácido silicílico no meio aquoso:



- ii. Hidratação parcial da magnésia:



- iii. Reação entre ácido silicílico e a brucita, formando os silicatos de magnésio hidratados, na superfície dos grãos de MgO :



ou



Uma representação do mecanismo pelo qual a sílica atua no retardo da hidratação é mostrado na Figura 2.14.

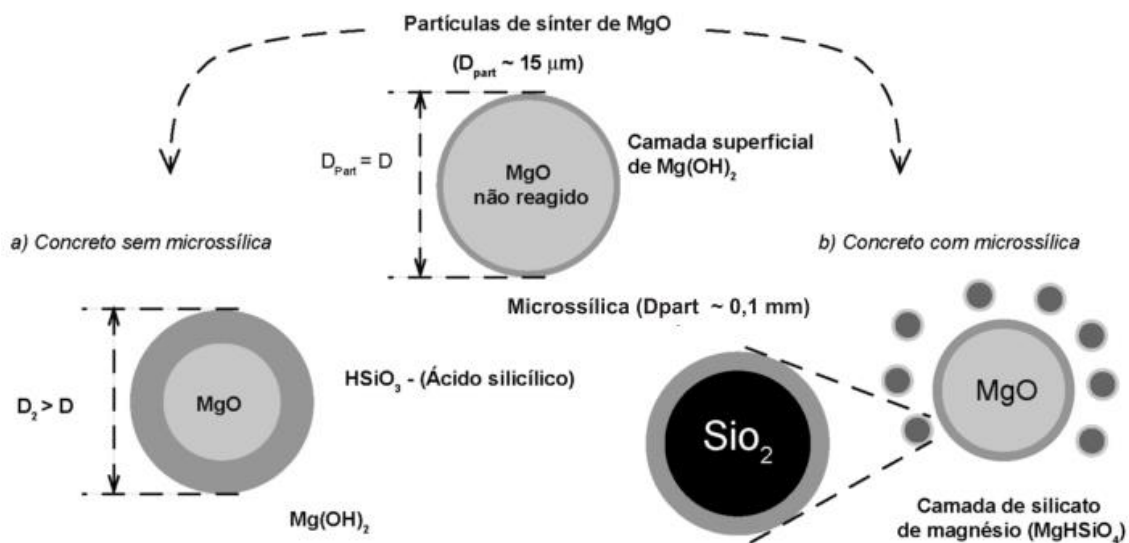


Figura 2.14 Representação esquemática do efeito anti-hidratação da microsilica em concretos contendo síter de MgO. [11]

Tal esquema apresenta, por meio da formação do gel M-S-H no concreto com microsilica, como a expansão volumétrica é reduzida. A formação da camada de silicato de magnésio amorfo na superfície da partícula de MgO que reagiu com ácido silicícico atua como uma barreira contra a hidratação posterior. Isso colabora para a minimização da possibilidade de formação de trincas ocasionadas pelo crescimento dos cristais de hidróxido de magnésio. Por sua habilidade de bloquear a hidratação do MgO, a microsilica é utilizada em concretos refratários comerciais que contém magnésia [11].

2.4.2.2 Aditivos que favorecem a hidratação do MgO

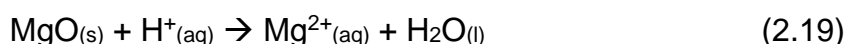
A classe de aditivos conhecidos como hidratantes é formada por espécies químicas que atuam no controle da reação entre a magnésia e água, acelerando a hidratação. Entre estes, há o cloreto de amônio, acetato de magnésio, ácido nítrico, acetato de sódio, ácido hidrocloreto e ácido acético [109]. Estes aditivos podem ser agrupados em classes, com mecanismos de ação semelhantes, que se baseiam no favorecimento de uma das etapas de formação de brucita. A seguir são discutidos os principais aditivos hidratantes reportados na literatura científica.

2.4.2.2.1 Ácidos inorgânicos fortes

A hidratação do MgO compreende uma etapa de liberação dos cátions Mg^{2+} no meio aquoso. Sabendo-se que este processo é mais eficiente em pH baixo [90], pode-se supor que o uso de ácidos favorece a hidratação.

Alguns estudos foram realizados para verificar o efeito do ácido clorídrico na dissolução do MgO [110,111], e sua contribuição para a elevação do grau de hidratação da magnésia [83]. Quando o ácido clorídrico é adicionado ao sistema MgO-H₂O, o pH do meio aquoso diminui devido à elevação da quantidade de H⁺. A seguir, ocorrem as reações descritas abaixo [110]:

- i. Difusão dos cátions H⁺ até a superfície do MgO;
- ii. Reação química de liberação de Mg²⁺:



- iii. Difusão dos produtos, da superfície para o meio aquoso.

Os cátions Mg^{2+} podem se combinar com hidroxilas presentes na solução e formar o hidróxido de magnésio. A adição de ácido clorídrico

aumentou a formação de brucita no sistema MgO-H₂O formado por uma magnésia calcinada à morte, obtida após tratamento térmico de uma magnésia cáustica à 1200°C por 1 hora [83,109]. O grau de hidratação aumentou consideravelmente quando ácido clorídrico foi adicionado ao sistema, com destaque para a faixa de temperatura entre 60°C e 80°C. Os resultados podem ser vistos na Figura 2.15.

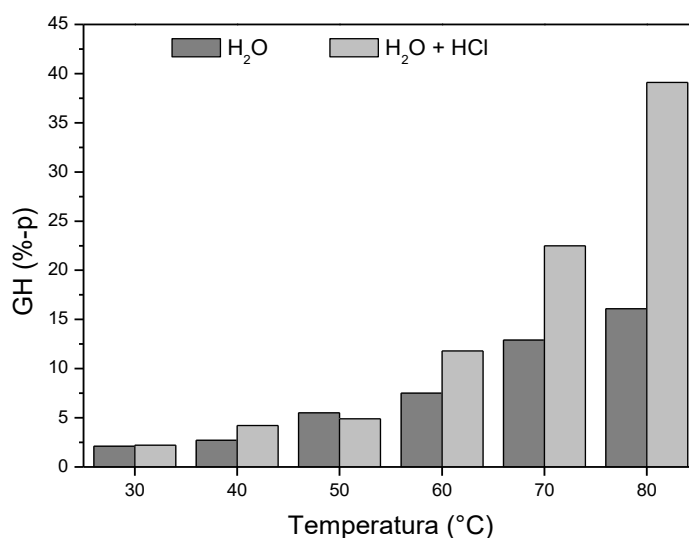


Figura 2.15 Grau de hidratação (GH) da magnésia hidratada por 30 minutos com água (H₂O) ou com solução a 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (H₂O + HCl). Dados expressos em % em massa (%-p), por temperatura de hidratação. (Adaptado de [83]).

2.4.2.2.2 Sais com Mg²⁺

Considerando que a formação de brucita ocorre após a supersaturação de Mg²⁺ em meio aquoso, é possível que a adição de cátions Mg²⁺ extras também favoreçam a hidratação do MgO. Baseado nesta ideia, que se fundamenta no efeito do íon comum [112], cloreto de magnésio (MgCl₂) e sulfato de magnésio (MgSO₄) foram avaliados por Amaral *et al.* [46] como potenciais aditivos hidratantes. Estes sais foram utilizados em suspensões

formadas por uma magnésia cáustica e água. A quantidade adicionada foi estabelecida em função do limite de solubilidade de cada um dos sais, e os efeitos de hidratação foram avaliados com base na expansão volumétrica das suspensões. Os autores verificaram que o efeito do íon comum favorece a hidratação do MgO, e confirmaram que cloreto de magnésio e sulfato de magnésio podem ser utilizados como aditivos hidratantes.

A atuação de sais com íon comum como hidratantes também foi reportada por Matabola *et al.* [83], a partir da adição de MgNO_3 e MgCl_2 no sistema formado por uma magnésia calcinada à morte e água. O grau de hidratação alcançado foi maior quando os sais foram utilizados, como mostrado na Figura 2.16.

Além de favorecer a hidratação do MgO, um estudo recente reporta que o sal $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ também modificou a morfologia dos cristais de brucita, que cresceram com o formato de fibras, por meio da formação de núcleos na interface entre partículas [113].

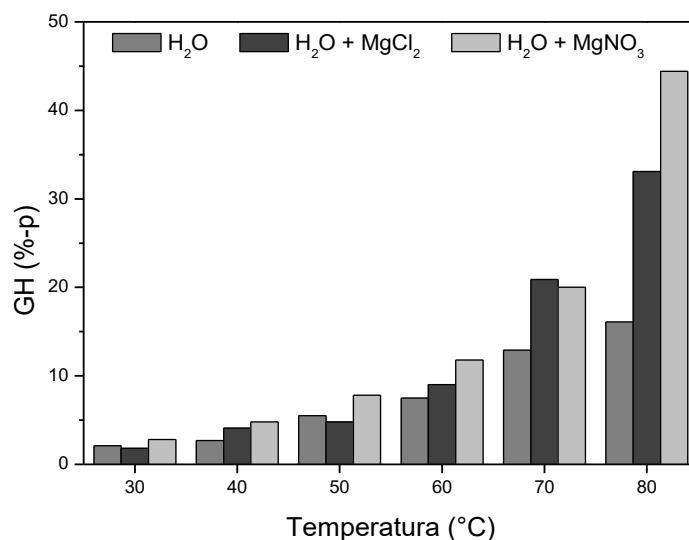


Figura 2.16 Grau de hidratação (GH) da magnésia hidratada por 30 minutos com água ou com solução a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de magnésio hexa hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou nitrato de magnésio (MgNO_3). Dados expressos em % em massa (%-p), por temperatura de hidratação. (Adaptado de [83])

2.4.2.3 Espécies químicas com acetato

O acetato de magnésio [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] foi proposto como aditivo hidratante para o MgO a partir dos estudos de Filippou *et al.* [89]. Estes autores obtiveram elevada quantidade de hidróxido de magnésio a partir da reação, em meio aquoso, do acetato de magnésio com uma magnésia cáustica à 90°C . Os resultados obtidos (ilustrados na Figura 2.17) mostram claramente que a adição de concentrações variando entre $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ favoreceram a reação de hidratação.

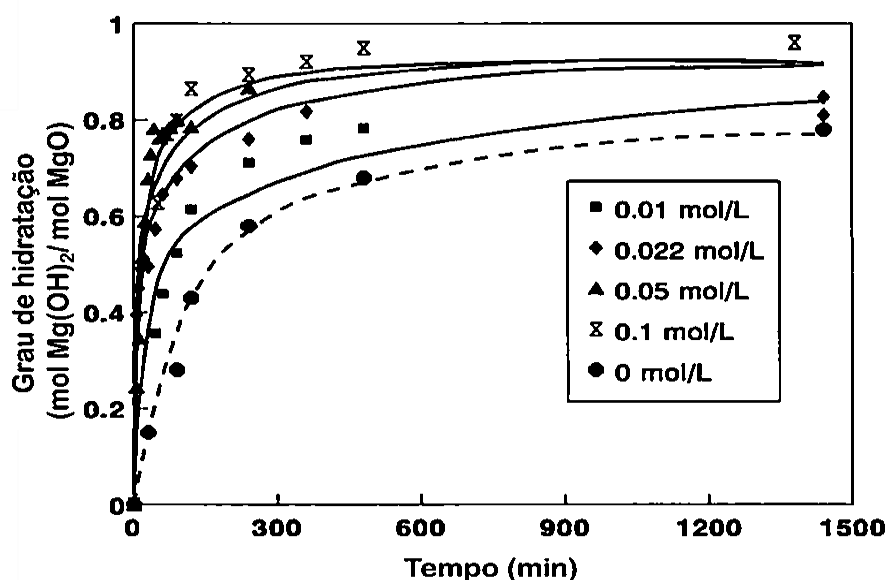
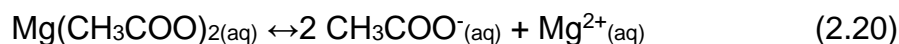


Figura 2.17 Evolução do grau de hidratação da magnésia avaliada, em função do tempo de reação, para diferentes concentrações de acetato de magnésio. [89]

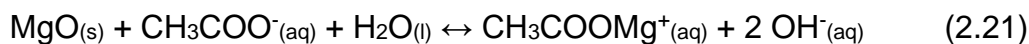
Uma descrição do mecanismo de atuação do ânion acetato na reação de hidratação do MgO foi proposta [89], sendo a seguir utilizada por outros pesquisadores para justificar a ação hidratante deste ânion [7,83]. O mecanismo de reação segue as seguintes equações:

i. Dissolução do acetato de magnésio:

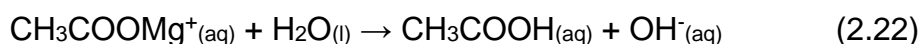


ii. Dissolução da magnésia por:

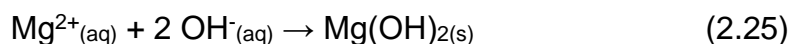
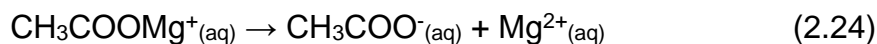
a) complexação:



b) ataque direto do ácido acético formado:



iii. Dissociação do complexo formado e precipitação de brucita devido à supersaturação:



Com a adição do acetato de magnésio ao sistema MgO-H₂O, obteve-se a formação de cristais de brucita na forma de pequenas placas, fora da superfície da magnésia. Visando avaliar outra fonte do ânion acetato, Matabola *et al.* [83] testaram, de forma comparativa ao acetato de magnésio, o uso do ácido acético (CH₃COOH) como aditivo hidratante para uma fonte de magnésia calcinada a 1200°C. De acordo com a Figura 2.18, pode se concluir que a hidratação da magnésia foi maior quando os compostos contendo acetato foram utilizados.

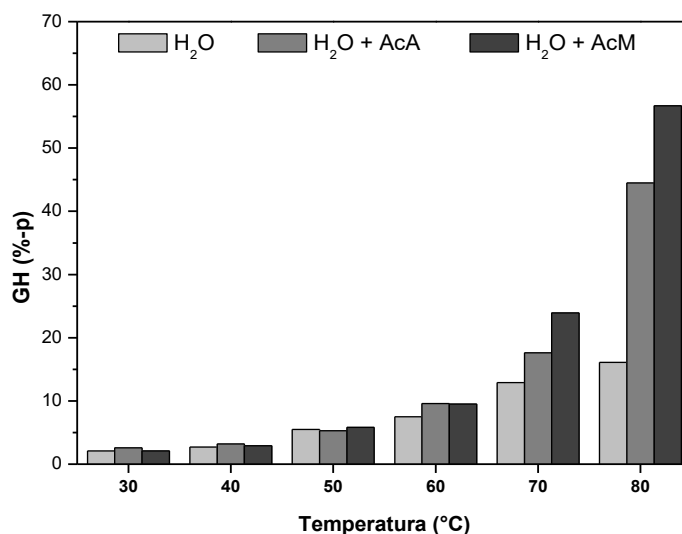


Figura 2.18 Grau de hidratação (GH) da magnésia hidratada por 30 minutos com água (H₂O) ou com solução a 0,1 mol L⁻¹ de ácido acético (H₂O + AcA) ou acetato de magnésio (H₂O + AcM). Dados expressos em % em massa (%-p), por temperatura de hidratação. (Adaptado de [83]).

Como observado, o acetato de magnésio ocasionou um maior rendimento da hidratação em comparação ao ácido acético. Tal desempenho do primeiro aditivo na hidratação do MgO foi associado à ação sinérgica do ânion acetato e o efeito de íon comum no processo de formação do Mg(OH)₂. Outros autores também reportaram o efeito hidratante do ânion acetato durante a síntese de pós nanométricos de brucita por via úmida [114] ou hidratação direta do MgO cáustico em solução de acetato de amônio [115].

A sequência de reações do ânion acetato que foram descritas acima sugerem que este aditivo acelera a hidratação por meio de duas rotas. Primeiramente, o acetato atua ativando sítios favoráveis à nucleação, uma vez que extrai cátions Mg²⁺ da superfície, gerando defeitos superficiais, que são mais propícios a reagir com a água. Em segundo lugar, os complexos formados entre acetato e Mg²⁺ em solução podem se desestabilizar e levar à formação de núcleos de brucita no meio aquoso. O mecanismo discutido é questionado.

Baseando em evidências científicas publicadas por diferentes autores, a interação entre o ácido carboxílico e a superfície do MgO parece ser distinta daquela sugerida por Filippou *et al.* [89]. Por isso, neste trabalho, uma nova possível sequência de reações é proposta.

2.4.3 O uso de ácido acético em concretos contendo MgO

O ácido acético foi testado como uma possível rota tecnológica que viabilize o uso de MgO na matriz de concretos aluminosos sem cimento de aluminato de cálcio [7,64]. Como o íon acetato favorece a hidratação do MgO [83,89], é possível que a adição de ácido acético em concretos refratários contendo magnésia favoreça a rápida hidratação, em momentos onde o material ainda possui condições de acomodar a tensão gerada pelos cristais de $Mg(OH)_2$. Em adição à rápida formação de brucita, a alteração da morfologia dos cristais formados pode facilitar a disposição dos produtos na microestrutura.

Para avaliar o efeito do ácido acético no enrijecimento de concretos aluminosos contendo sínter de magnésia, medidas de módulo elástico (E) com o avanço do tempo de cura foram realizadas. Quando teores crescentes de ácido acético foram adicionados, foi observado o enrijecimento contínuo das amostras (Figura 2.19). Em contrapartida, o concreto que não tinha ácido acético apresentou queda de E após o terceiro dia de cura, indicando que a formação de brucita, neste caso, levou à redução da resistência mecânica do material.

O ácido acético também atuou na forma do cristal de brucita [7]. Foi verificado, a partir de micrografias, que estes cristais apresentaram morfologia côncava. Baseados nisso, os autores sugeriram que os cristais fossem flexíveis, o que favoreceria uma melhor acomodação destes hidróxidos na microestrutura. Enquanto isso o hábito morfológico da brucita obtida em

sistemas sem ácido acético foi de placas rígidas, como mostrado na Figura 2.20.

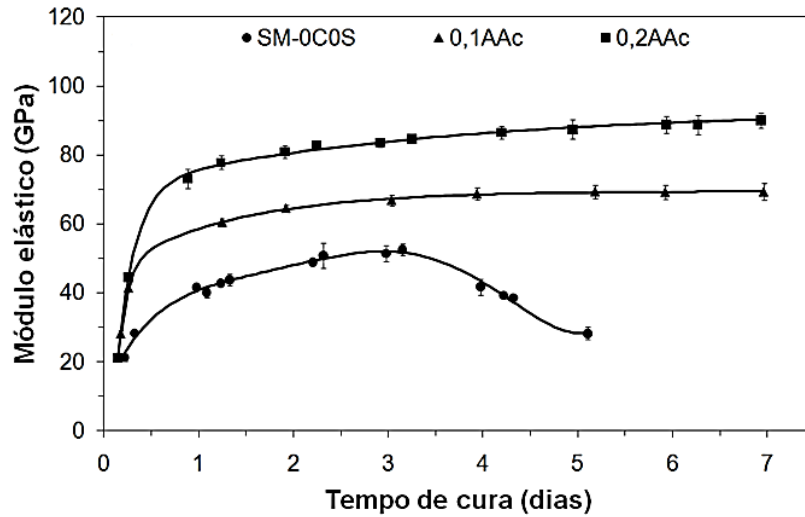


Figura 2.19 Evolução do módulo elástico com o avanço do tempo de cura a 50°C e umidade relativa de 80%, para concretos aluminosos contendo 6% de magnésia sinterizada, sem adição de ácido acético (SM-0C0S), com 0,1%-p de ácido acético (0,1AAc), e com 0,2%-p de ácido acético (0,2AAc). [64]

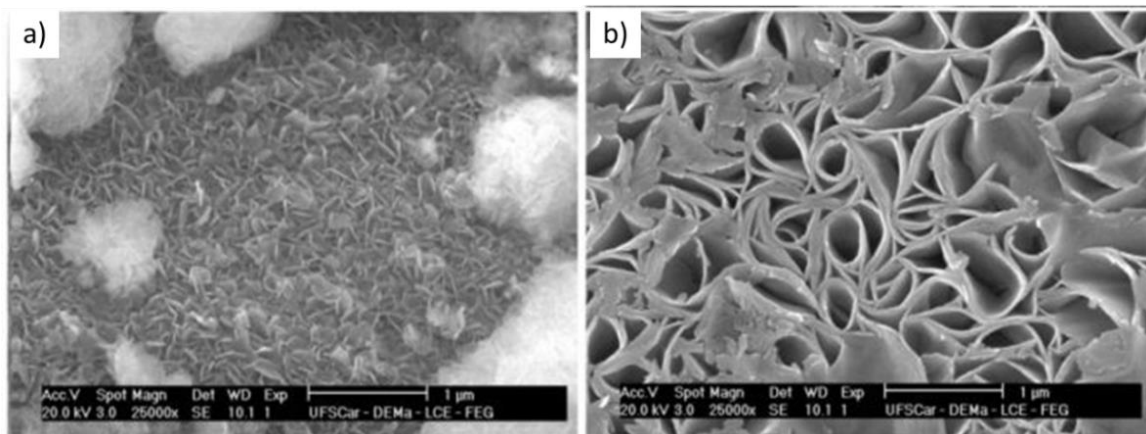
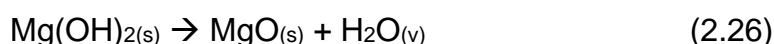


Figura 2.20 Morfologia de cristais de brucita obtidos após: a) hidratação de uma magnésia cáustica em água, a 50°C, por 1 hora; b) hidratação da magnésia cáustica em solução 0,2 mol.L⁻¹ de ácido acético, a 50°C, por 1 hora. [64]

Os resultados obtidos por Souza [64] sugeriram que a magnésia, quando combinada com ácido acético, pode ser utilizada como ligante para concretos refratários. Entretanto, quando a secagem dos concretos foi realizada, outros desafios surgiram, associados com a decomposição da brucita. Esta decomposição ocorre tipicamente entre 390°C-420°C [116], gerando água em estado vapor como produto, de acordo com a reação a seguir:



Dependendo da permeabilidade da microestrutura do concreto, os vapores gerados podem ser retidos nos poros, elevando a pressão interna e ocasionando a explosão do material, conforme verificado nos concretos avaliados por Souza *et al.* [7]. Para solucioná-lo, fibras de polipropileno foram adicionadas aos materiais (à proporção de 0,1% em massa). Estas fibras degradaram-se em baixas temperaturas (180°C-250°C), aumentando a permeabilidade dos concretos e facilitando assim a eliminação dos vapores gerados. Esta estratégia permitiu que os concretos fossem devidamente secos, sem que explodissem ou trincassem.

2.5 Interação de ácidos carboxílicos com superfícies de MgO

O entendimento dos mecanismos pelos quais os ácidos carboxílicos interagem com o MgO pode permitir que se compreenda melhor o efeito do ácido acético na hidratação da magnésia e assim otimizar seu uso em concretos refratários que contenham esta matéria-prima na matriz. Esta seção busca então discorrer sobre as formas de interação do ácido acético com óxido de magnésio. As evidências científicas abordadas destoam com o mecanismo que foi proposto por Filippou *et al.* [89] para justificar a atuação do acetato na hidratação da magnésia, como discutido na seção 2.4.2.3. Baseados na discussão a seguir, pretender-se propor um novo mecanismo que explique o papel do acetato na hidratação do MgO.

Devido às características ácidas dos sítios ocupados por Mg^{2+} e, conseqüentemente, características básicas dos sítios ocupados por O^{2-} , a superfície dos cristais de MgO pode apresentar interações de adsorção com diferentes moléculas que sejam classificadas como ácidos de Brønsted², ou seja, capazes de doar prótons. Como exemplos, os ácidos carboxílicos, álcoois, alquenos, hidrogênio e amônia tendem a ser adsorvidos, a partir de interações geradas com os sítios ácidos da superfície do MgO [117,118]. Depois de adsorvidas, as moléculas podem reagir e originar outros produtos. Por isso, o MgO é utilizado como catalisador de processos importantes, como na obtenção de cetonas [119–121], na fabricação de biodiesel [122] ou na fabricação de alguns fármacos [123].

Os mecanismos de adsorção de diferentes ácidos de Brønsted na superfície do MgO foram descritos por meio de técnicas de caracterização de superfícies de óxidos, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) [124]. Foi observado que moléculas de ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH_3COOH), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), etileno (C_2H_2) e água são adsorvidas na superfície do MgO de forma heterolítica. Neste mecanismo, as moléculas se decompõem em espécies de cargas opostas, originando ânions básicos, que interagem com os sítios ácidos do óxido [50,124]. Após a adsorção, diferentes reações podem ocorrer, baseadas na transferência de cargas entre a superfície e a molécula adsorvida, ou interação com outras moléculas advindas do meio [117].

Quando ácidos carboxílicos se aproximam dos sítios ácidos na superfície da magnésia, inicialmente o átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio do radical carboxila é adsorvido no sítio básico (O^{2-}). Os oxigênios da carboxila interagem com os sítios ácidos (Mg^{2+}), apresentando três possibilidades distintas de geometria de adsorção: estrutura ponteante ou *bridging*, estrutura bidentada e estrutura monodentada [125]. Estas estruturas são representadas para o ácido fórmico na Figura 2.21.

² De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, um ente químico é ácido quando tem a capacidade de doar prótons. Em contrapartida a base de Brønsted é apta a aceitar prótons.

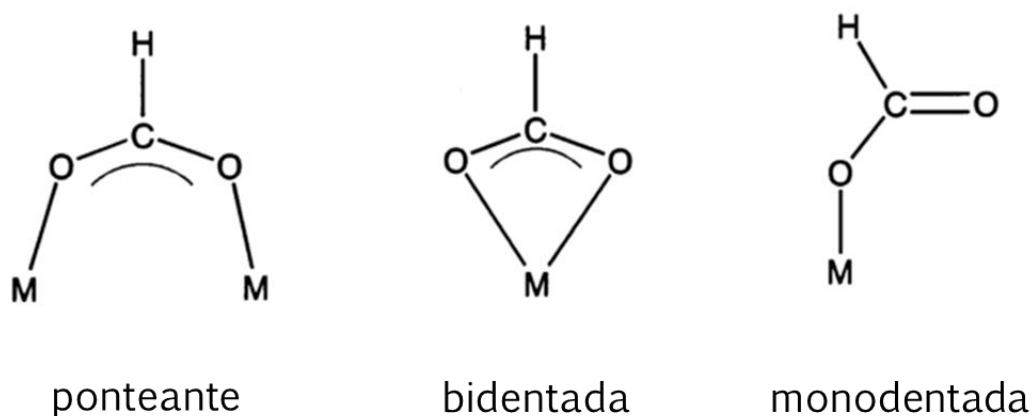


Figura 2.21 Possíveis conformações do ácido fórmico quando adsorvido em sítios ácidos, representados pela letra M [125].

Entre as três conformações possíveis, a conformação *bridging* é a mais estável para carboxilas, sendo prevista em cálculos teóricos [125] e observada em experimentos [50]. Uma representação da estrutura de adsorção de um ácido carboxílico genérico na superfície do MgO é apresentada na Figura 2.22.

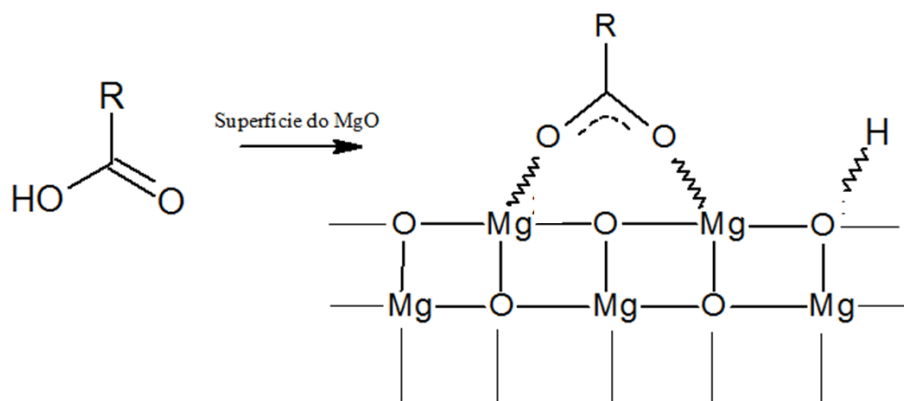


Figura 2.22 Representação da estrutura de adsorção de um ácido carboxílico genérico na superfície do MgO.

Na Figura 2.22, é possível observar que os oxigênios do radical carboxila estão ligados aos cátions Mg^{2+} . Devido à presença de um par de elétrons ressonante, oriundo da dupla ligação entre o carbono e um dos oxigênios, a estrutura da carboxila se mantém estável quando adsorvida no sítio ácido. Isso gera localmente uma polarização. O polo positivo formado após a adsorção de um ácido carboxílico na superfície do MgO é localizado nos Mg^{2+} que interagem com a carboxila. O polo negativo, por outro lado, localiza-se nos oxigênios da carboxila que estão ligados aos sítios de Mg^{2+} . Supõe-se que esta polarização favorece a formação de $Mg(OH)_2$, já que os ânions OH^- presentes no meio reagirão mais facilmente nos sítios com maior densidade de carga positiva, seguindo os passos descritos referentes à formação do hidróxido de magnésio quando MgO reage com água.

A quantidade de moléculas de ácidos carboxílicos devidamente adsorvidas na superfície do MgO depende, dentre outros fatores, do tamanho molecular. Peng e Barteau [50] reportaram este fato após realizarem experimentos de adsorção de água, ácido fórmico e ácido acético na superfície limpa de filmes finos de MgO. Os ácidos fórmico e acético são ácidos carboxílicos com tamanhos de molécula distintos, como mostrado na Figura 2.23.

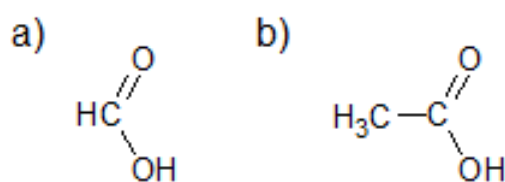


Figura 2.23 Estrutura molecular dos ácidos carboxílicos: (a) fórmico e (b) acético.

Após promover a adsorção dos ácidos ou água na superfície do filme fino de MgO, a mesma foi caracterizada por meio da espectroscopia de espalhamento de íons (ISS). Por esta técnica é possível caracterizar a estrutura da camada mais externa da superfície de um sólido, ou seja, aquela

que realmente está exposta ao meio. Um componente presente na superfície pode ser identificado por picos característicos em um gráfico que avalia a intensidade dos sinais relacionados à energia dos íons espalhados oriundos da superfície (E_1) em relação à sua energia inicial (E_2) [126]. A intensidade do pico é proporcional à concentração do componente na superfície.

Os espectros obtidos por ISS da superfície de um filme fino de MgO limpo e após adsorver, até a saturação, moléculas de água, ácido fórmico e ácido acético podem ser visualizados na Figura 2.24. Nesta figura, os espectros estão na mesma escala de intensidade, e o primeiro e segundo picos referem-se, respectivamente, à razão de energias dos ânions O^{2-} e cátions Mg^{2+} expostos ao meio. Quanto menor a intensidade dos picos, maior é a cobertura ocasionada pelas moléculas, ou seja, maior a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície. Esta relação é mais claramente observada no pico referente aos cátions. Observe que, em relação à superfície limpa, o decréscimo da intensidade do ISS para Mg^{2+} , foi menor para a situação onde água foi adsorvida, seguida de ácido acético e por fim, ácido fórmico. Esta atenuação pode ser associada com a cobertura dos sítios Mg^{2+} pelas bases conjugadas [45]. Isso significa que mais moléculas de ácido fórmico são adsorvidas, em relação ao ácido acético e água.

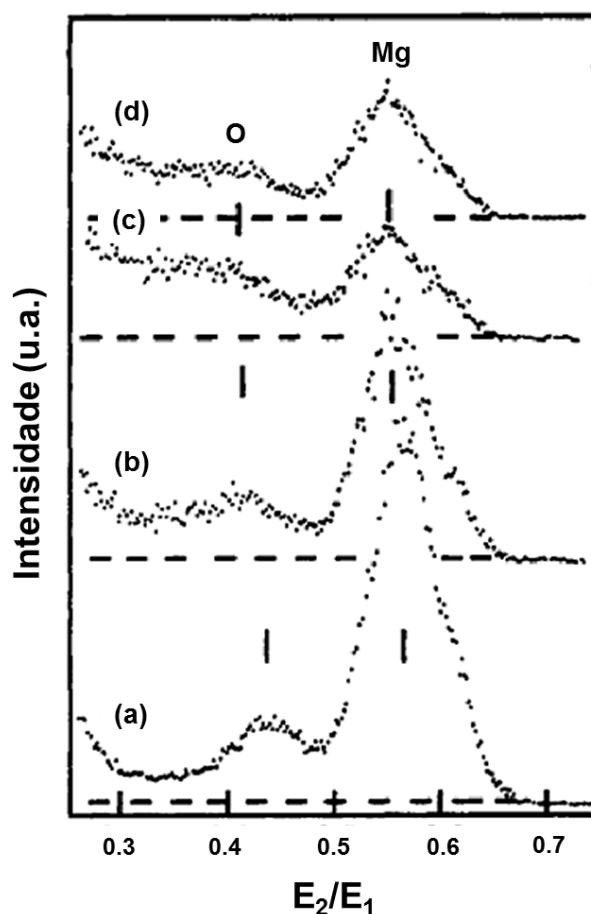


Figura 2.24 Espectro de ISS medido de a) uma superfície limpa de MgO; b) uma superfície de MgO após adsorver água; c) superfície de MgO após adsorver ácido fórmico e d) após adsorver ácido acético. (Adaptado de [50]).

Devido à maior basicidade dos ácidos carboxílicos quando comparados à água, é provável que haja maior facilidade de interação com sítios ácidos cujo número de coordenação é maior, como aqueles presentes no interior das superfícies, cujo número de coordenação é 5. Quando ácido fórmico e água foram adsorvidos na superfície de um monocristal [127] ou filme fino de MgO [50], espectros gerados a partir da espectroscopia de fotoelétrons ultravioleta (UPS) e XPS indicaram que o ácido carboxílico interagiu com sítios ácidos de número de coordenação variado. Já a água foi mais adsorvida em sítios de baixa coordenação, presentes em quinas e arestas, por exemplo. Estes estudos apontam que o processo de adsorção de ácidos carboxílicos é

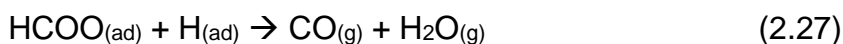
indiferente ao tipo de sítio existente, enquanto água é mais seletiva neste processo, requerendo sítios com número de coordenação pequeno, ou seja, de elevado caráter ácido.

Ao se fazer a comparação entre os resultados obtidos para ácido acético e ácido fórmico, considerando que ambos possuem o mesmo radical de adsorção (radical carboxila), o efeito que se observa é relacionado ao tamanho da molécula. Moléculas grandes podem então exercer um efeito estérico, impedindo que outros sítios próximos sejam ativados. Como consequência direta na ativação de sítios favoráveis à nucleação de $Mg(OH)_2$, moléculas de ácido carboxílico pequenas tendem a aumentar a densidade de sítios ativos, o que pode limitar o crescimento dos cristais de brucita. Inversamente, moléculas grandes podem favorecer a formação de sítios ativos mais esparsos, o que permite que os cristais de brucita possam crescer com maior liberdade.

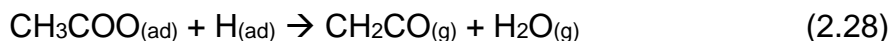
Uma vez adsorvidas, as moléculas de ácidos carboxílicos devem permanecer ligadas à superfície do MgO . A dessorção, isto é, a eliminação dos ácidos carboxílicos adsorvidos, ocorre em temperaturas elevadas por meio da decomposição destas moléculas.

A faixa de temperatura de dessorção para os ácidos acético e fórmico está entre $227^\circ C$ e $527^\circ C$ [128,129] e as reações envolvidas para estes dois ácidos são apresentadas a seguir:

i. Para o ácido fórmico:



ii. Para o ácido acético



Os produtos originados após a dessorção podem reagir entre si e com o vapor d'água presente no meio. Estas reações tendem a ser exotérmicas e devem ocorrer na mesma faixa de temperatura da decomposição da brucita.

2.6 Módulo elástico: fundamentos, técnicas de medida e aplicações em concretos refratários

Como forma de caracterizar a formação *in situ* de brucita nos concretos refratários, foi utilizado com principal técnica o acompanhamento da evolução do módulo elástico destes materiais. Nesta seção são apresentados os fundamentos básicos acerca do módulo elástico e também a técnica empregada para sua avaliação neste trabalho.

Todo material sólido pode apresentar uma deformação, quando submetido à aplicação de uma tensão σ . Esta deformação pode ser permanente ou reversível, dependendo da magnitude da carga aplicada e das forças de ligação atômicas ou iônicas. Quando é reversível, diz-se que o material sofreu uma deformação elástica. Se o material for isotrópico e cristalino, o comportamento de deformação elástica é normalmente linear com a tensão aplicada, e é descrito pela lei de Hooke [130]:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (2.29)$$

onde, ε é a deformação, σ é a tensão aplicada e E , o módulo elástico ou módulo de Young, que é definida como a derivada de segunda ordem da energia potencial de ligação química (U) pela variação infinitesimal da distância interatômica ou interiônica de equilíbrio (r_{eq}) [131]:

$$E = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{(r=r_{eq})} \quad (2.30)$$

Valores de módulo elástico de alguns materiais podem ser vistos na Tabela 2.1, onde é possível notar uma grande faixa de valores de E . De forma geral, materiais cerâmicos têm os maiores valores de módulo elástico, seguidos pelos materiais metálicos e por fim, materiais poliméricos.

Tabela 2.1 Valores de módulo elástico teórico de alguns materiais à temperatura ambiente. (Selecionados de [130]).

Material	Módulo elástico (GPa)
Diamante	1000
Carbeto de silício (SiC)	450
Óxido de alumínio (α-Al₂O₃)	400
Óxido de magnésio (MgO)	250
Ouro (Au⁰)	80
Alumínio (Al⁰)	70
Poliamida 6-6 (Nylon)	2
Polipropileno	1,5

Os materiais cristalinos reais normalmente apresentam valores de E inferiores àqueles que são calculados teoricamente. Este fato se dá devido à existência de defeitos presentes na rede cristalina, como lacunas, átomos substitucionais ou intersticiais, e também por defeitos na microestrutura, como microtrincas, contornos de grãos, poros ou fases diferentes. No caso de materiais frágeis, como os materiais cerâmicos, a sensibilidade da resistência mecânica com a presença de defeitos é muito grande.

A medida do módulo elástico de um material pode ser realizada a partir de técnicas destrutivas, como os ensaios mecânicos de flexão, tração e compressão [132,133] e técnicas não destrutivas, como a ressonância, a estereoscopia de ultrassons e a ultrassonografia por laser [134–136]. Com o advento de técnicas não destrutivas, se tornou viável acompanhar a evolução dinâmica de módulo elástico *in situ* dos materiais, quer seja em elevadas temperaturas ou durante ciclos de aquecimento e resfriamento bruscos ou brandos [7,9,134,137–139].

No caso de concretos refratários, que são processados com elevado teor de água, a medida de módulo elástico *in situ* pode ser utilizada para se avaliar

o processo de fortalecimento durante as etapas de cura, secagem e queima. Durante a cura e secagem, a taxa de variação do módulo elástico serve como um indicador das mudanças na microestrutura e da cinética das reações químicas que ocorrem na matriz e levam ao aumento da resistência mecânica do material.

Entre as técnicas não-destrutivas de medida de módulo elástico, a ressonância de barras é a mais indicada para avaliar a resistência mecânica de concretos refratários [140], devido ao elevado fator de amortecimento destes materiais, associado com a dissipação de energia mecânica [141] pela presença de partículas grosseiras, poros e microtrincas na microestrutura.

Medidas de módulo elástico por meio da ressonância de barras são realizadas pela varredura das frequências de ressonância do material. O procedimento consiste na excitação mecânica do corpo de provas, em forma de barra, por um transdutor piezoelétrico.

A frequência de excitações ocorre em tal faixa que permita registrar as frequências naturais de ressonância da barra. Um sensor piezoelétrico registra as frequências de ressonância do material e, após identificar os modos normais de vibração, o módulo de Young é calculado a partir das equações de Pickett [142], que relacionam os módulos elásticos, as frequências naturais de vibração e as dimensões da amostra. A equação de Pickett pode ser expressa da seguinte forma:

$$E = 0,9465 \frac{m f_f^2}{b} \times \frac{L^3}{t^3} \times T_1 \quad (2.31)$$

onde, E é o módulo elástico (Pa), m corresponde à massa do corpo em avaliação (g), b é a largura da barra (mm), L é o comprimento (mm), t é a altura (mm), f_f é a frequência fundamental de ressonância da barra em flexão (Hz), e T_1 é o fator de correção que leva em conta o comprimento finito da barra e outros aspectos.

A Figura 2.25 ilustra a avaliação do enrijecimento de concretos refratários durante a cura, obtidas por ressonância de barras. Nesta figura pode-se observar o crescimento do módulo elástico com o avanço do tempo. Este resultado mostra também a cinética de fortalecimento, apontando que os concretos avaliados, ligados com CAC, atingiram valor superior a 80% da resistência mecânica em apenas 1 dia de cura.

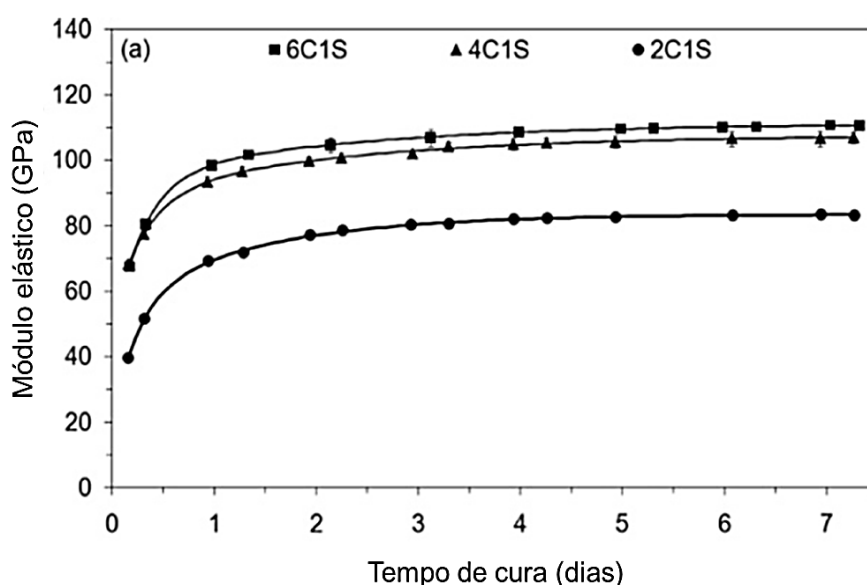


Figura 2.25 Evolução do módulo elástico em função do tempo de cura a 50°C e 80% de umidade relativa para concretos com 1%-p de microssílica e cimento de aluminato de cálcio variando em 2%-p (2C1S), 4%-p (4C1S) e 6%-p (6C1S). [143]

Um exemplo de avaliação do módulo elástico de um concreto refratário em elevadas temperaturas por meio da ressonância de barras pode ser visto na Figura 2.26. O gráfico mostra a variação do módulo elástico de dois concretos contendo MgO e microssílica, em um ciclo de aquecimento e resfriamento. As variações que são observadas para estes concretos são relacionadas a transformações químicas ou físicas que ocorrem em faixas de temperatura específicas [9], como a decomposição de hidratos, a formação de

espinélio, a solidificação de fases líquidas ou o microtrincamento resultante de diferenças entre coeficientes de expansão térmica de fases distintas.

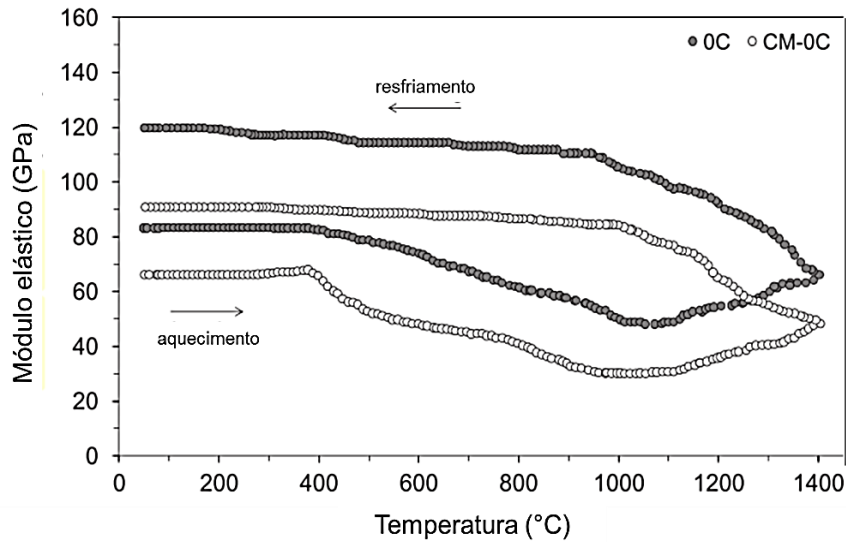


Figura 2.26 Evolução do módulo elástico em função da temperatura para concretos contendo 1%-p de microssilica e 6%-p de síter de MgO (0C) ou 6%-p de magnésia cáustica (CM-0C). [9]

A avaliação do módulo elástico de concretos ligados por MgO durante cura e secagem de concretos podem indicar o efeito da formação de $Mg(OH)_2$ no preenchimento dos interstícios da microestrutura. Assim sendo, medidas de módulo elástico podem ser utilizadas como ferramentas para a avaliação da cinética de hidratação do MgO, auxiliando no desenvolvimento de sistemas ligantes para concretos refratários.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Magnésias

Foram selecionadas duas magnésias, obtidas a partir da calcinação do carbonato de magnésio (MgCO_3) e fornecidas pela Magnesita S.A. (Brasil). São elas: QMAG 200 AR, uma magnésia cáustica de elevada pureza, e M30, uma magnésia sinterizada ou sinter de magnésia, obtida após calcinação de briquetes de magnésia cáustica a temperaturas superiores a 2200°C [144]. Neste trabalho, foram utilizadas três frações granulométricas da magnésia M30 cujas identificações são: M30 < 212 μm , M30 < 75 μm e M30 < 45 μm . Apenas uma fração granulométrica de QMAG 200 AR foi utilizada.

A análise química das magnésias, obtida por fluorescência de raios X, é mostrada na Tabela 3.1. Ambas continham elevado teor de MgO, apresentando também pequenas quantidades de outros elementos. O silício e cálcio, que podem estar em forma de óxidos livres ou silicatos, são as impurezas majoritárias. No entanto, a partir da análise mineralógica realizada (Figura 3.1), a única fase cristalina identificada foi o periclásio. As demais fases encontraram-se em concentração inferior a 5%-p, e não foram detectadas pelo equipamento de difração de raios X.

Na Tabela 3.2 é possível verificar as informações sobre o tamanho das partículas de cada uma das fontes. A distribuição do tamanho de partículas foi avaliada a partir da difração de laser [145]. São também apresentados os dados de área superficial específica, obtidas pela técnica de adsorção de nitrogênio e aplicação da teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [146]. Com a obtenção da área superficial específica, foi possível calcular a constante O_V^B das fontes utilizadas. Esta constante indica a quantidade dos sítios favoráveis à nucleação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície das partículas.

Tabela 3.1 Análise química (%-p) das magnésias utilizadas.

	QMAG 200AR	M30
Perda ao fogo	4,08	0,19
SiO₂	0,19	0,34
Al₂O₃	0,12	0,14
Fe₂O₃	0,44	0,45
MnO	0,12	0,11
CaO	0,82	0,80
MgO	98,27	98,12
K₂O	0,01	0,01
Umidade	0,58	0,04

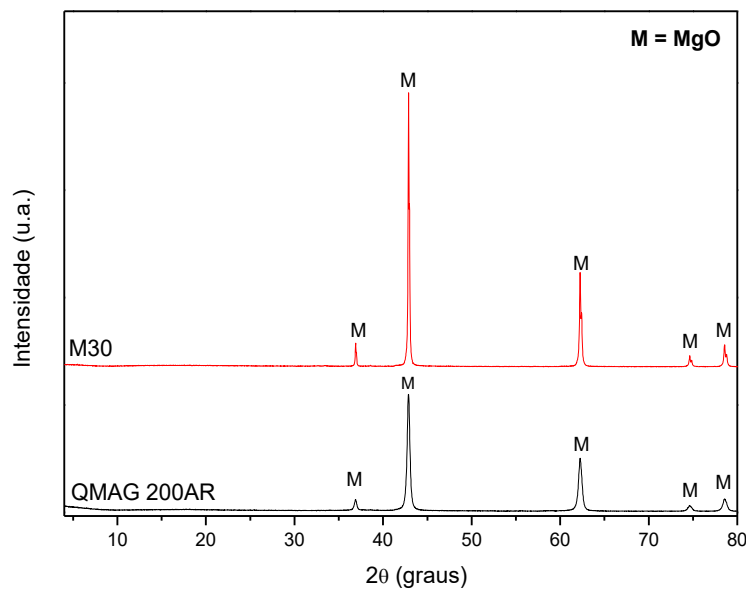


Figura 3.1 Difratoograma de raios X das magnésias QMAG 200 AR e M30.

O termo O_V^B pode ser calculado pela divisão da área superficial específica da magnésia pelo volume teórico que seria ocupado pela brucita após a completa hidratação dos cristais de MgO. Tomando as relações estequiométricas para a reação do óxido de magnésio com água [equação

(2.5)], e considerando as densidades volumétricas do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do MgO , então o volume ocupado pela brucita quando 1 mol de MgO reage completamente com 1 mol de água equivale a $24,8 \text{ cm}^3$, ou $0,62 \text{ cm}^3$ por grama de MgO . Conseqüentemente, o termo O_V^B para magnésias pode ser calculado pela seguinte equação:

$$O_V^B = \frac{A}{0,62} \quad (3.1)$$

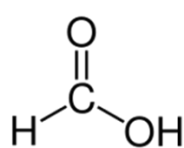
onde A corresponde à área superficial específica da magnésia.

Tabela 3.2 Informações sobre granulometria e área superficial das magnésias

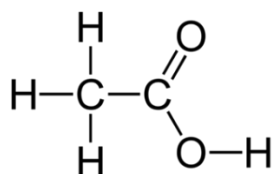
	QMAG 200AR	M30 < 212 μm	M30 < 75 μm	M30 < 45 μm
Área				
superficial	21,32	0,56	1,09	1,05
BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)				
O_V^B (μm^{-1})	34,3	0,90	1,76	1,69
Tamanho das partículas (μm)				
d₁₀	2,40	1,77	1,27	1,00
d₂₅	6,31	5,62	3,55	2,51
d₅₀	12,77	15,22	8,46	5,86
d₇₅	25,12	35,48	19,95	14,13
d₉₀	32,98	50,49	31,30	21,69
d₉₈	50,12	79,43	56,23	35,48

3.2 Ácidos carboxílicos

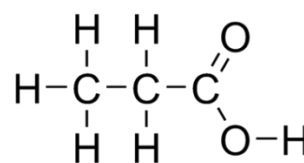
Foram selecionados como ativadores de sítios de hidratação os ácidos carboxílicos fórmico (AcF), acético (AcA) e propanoico (AcP). A fórmula molecular destes ácidos é mostrada na Figura 3.2.



Ácido Fórmico



Ácido Acético



Ácido Propanoico

Figura 3.2 Fórmula molecular dos ácidos carboxílicos que foram selecionados para este trabalho.

Foi utilizado o ácido fórmico 85% P.A. (Labsynth, Diadema, Brasil). Conforme informações do frasco, este ácido tem massa molar equivalente a 46,03 gramas, e apresenta como principal impureza o ácido acético (máximo 0,4%-p). Também foi utilizado o ácido acético glacial P.A. (Labsynth, Diadema, Brasil). Este ácido apresenta massa molar de 60,05 gramas, teor mínimo de 99,7% e como principal impureza o anidrido acético (máximo 0,01%-p). Já o ácido propanoico selecionado foi fornecido pela Vetec (Sigma-Aldrich, Xerém, Brasil), com teor mínimo de 99,5%, massa molar de 74,08 gramas e tendo como principal impureza a água (máximo de 0,15%-p).

3.3 Simulações

Foram realizadas simulações que permitiram identificar qual o papel da granulometria e da área superficial da magnésia na cinética de formação da brucita. Tais procedimentos foram realizados a partir de constantes cinéticas obtidas por Thomas *et al.* [74] para uma magnésia em reação com água. Foram utilizados os conceitos do modelo cinético de Cahn [75] e as equações propostas por Thomas [79], para o cálculo de valores de k_b e k_g na faixa de temperatura entre 100 K e 450 K. Com os resultados dos cálculos, foram construídos gráficos que relacionam a variação da razão entre k_b e k_g com a temperatura, para magnésias com diferentes densidades de sítios favoráveis à nucleação de $Mg(OH)_2$.

Os resultados da simulação foram correlacionados com experimentos reais, afim de se verificar se a teoria de nucleação e crescimento de cristais de Cahn é válida para demonstrar o processo de hidratação de diferentes magnésias.

3.4 Suspensões aquosas

A avaliação da ação hidratante dos ácidos carboxílicos foi realizada, inicialmente, por meio da caracterização de suspensões aquosas. Estas suspensões foram preparadas com 100 mL de água destilada ou solução com o aditivo hidratante avaliado, e 10 gramas de uma das magnésias. A hidratação dos pós ocorreu a 50°C, sob agitação, durante intervalos de tempo distintos. Um béquer com a água ou solução aquosa utilizada foi inserido no banho térmico. A seguir, a fração sólida foi adicionada ao meio aquoso, e o sistema foi mantido em agitação constante por 30 minutos, por meio de um misturador acoplado a um agitador de bancada. Após 30 minutos de agitação, a solução foi filtrada em um papel filtro com auxílio de uma bomba de vácuo. A fração

sólida foi seca em estufa a 110°C por 24 horas, e foi então caracterizada termicamente e quanto à sua mineralogia.

3.5 Concretos refratários

Os sistemas ligantes foram avaliados em um concreto de alta alumina, formulado pelo método de Alfred com coeficiente de distribuição de 0,26. As matérias-primas utilizadas na formulação deste concreto foram a alumina tabular (Almatis, EUA) em diversas frações granulométricas e as aluminas reativas CT3000 SG (Almatis, EUA) e CL 370 (Almatis, EUA).

A alumina tabular é formada por grandes cristais de alumina alfa, com grãos com elevada densificação, processados a partir da rápida sinterização a 1800°C, sem uso de aditivos sinterizadores. Esta matéria-prima apresenta excelente estabilidade térmica, com bom desempenho quando submetida a ciclos de choques térmicos, devido à sua pureza, tamanho de cristais e formato esférico dos poros [147]. Já as aluminas reativas Almatis são matérias-primas obtidas a partir de fontes de Al_2O_3 de elevada pureza, por meio de um processo de moagem e calcinação que permite eliminar aglomerados porosos e ter um bom controle da distribuição de tamanho de partículas [148]. A alumina CT 3000 SG apresenta tamanho médio de partícula de 0,5 μm , com distribuição monomodal e área superficial específica de 7,5 m^2g^{-1} . Já a alumina CL 370 tem tamanho médio de partícula de 2,5 μm , distribuição bimodal e área superficial específica de 3,0 m^2g^{-1} .

Foram adicionados aos concretos 6%-p de uma das magnésias que foram selecionadas. Esta quantidade de MgO foi definida com o objetivo de se obter, após a reação de espinelização, 21%-p de espinélio estequiométrico na matriz do refratário. Como indicado por vários autores, concretos aluminosos que contém teores próximos a 20% em massa de espinélio na matriz apresentam os melhores índices de resistência à corrosão por escórias siderúrgicas básicas [100,101,149].

Foi utilizado 0,2%-p de um dispersante a base de policarboxilato (Castment FS 60, Basf, Alemanha), e os concretos foram processados com água. O teor de água foi ajustado para que os concretos apresentassem consistência suficiente para moldagem sob vibração, indicando uma fluidez vibrada mínima de 80%. Por fim, a adição dos aditivos hidratantes foi realizada tomando referência os trabalhos de Souza *et al.* [7,9,13], em que foram obtidos concretos ligados com MgO, através da adição de 0,2%-p de ácido acético. Para isso, o ajuste em quantidade de matéria foi efetuado para o caso em que ácido fórmico e ácido propanoico fossem utilizados. Detalhes gerais da formulação de referência do concreto refratário utilizado neste estudo são fornecidas na Tabela 3.3.

A etapa de mistura foi realizada em um reômetro desenvolvido para processamento de concretos refratários [150], seguindo o método de adição de água ou solução aquosa em duas etapas. Neste método, inicialmente foi adicionada à cuba do reômetro a fração sólida, que foi mantida sob agitação pelo misturador metálico à taxa de 25 rpm. Após 1 minuto de homogeneização dos sólidos, a rotação do misturador foi elevada para 45 rpm, quando foi adicionada água à mistura até o ponto de virada do concreto, ou seja, o ponto em que a massa passou a apresentar a consistência de uma massa fluida e homogênea. A seguir, a rotação foi elevada para 55, 65 e 75 rpm, sendo mantida em cada etapa por 10 segundos.

A moldagem de corpos de prova foi então realizada sob vibração, com auxílio de uma mesa vibratória. Os corpos moldados foram a seguir curados em estufa a 50°C por 24 horas, e secos a 110°C por mais 24 horas. Depois, foram caracterizados.

Tabela 3.3 Formulação do concreto

Composição-base (dada em %-p)		
Matérias-primas	q (Alfred) = 0,26	
Alumina Tabular	6 mm - 3 mm	25
	3 mm - 1 mm	10
	1 mm - 0,5 mm	21
	0,6 mm - 0,2 mm	7
	0,2 mm - 0 mm	18
	< 45 µm	6
Aluminas reativas	CL 370 C	2
	CT3000SG	5
Magnésia	Sínter M30 ou QMAG 200AR	6
	Ácido carboxílico*	0,18 (fórmico) 0,20 (acético) 0,24 (propanoico)
Aditivos	Dispersante	0,2
	Água	4,0

*Equivalente a 0,0325 moles por quilo de concreto.

3.6 Técnicas de caracterização

As técnicas que foram utilizadas na caracterização das suspensões aquosas e dos concretos são apresentadas a seguir.

3.6.1 Difração de raios X (DRX) qualitativa

A caracterização mineralógica das suspensões aquosas e da matriz dos concretos foi realizada pela difração de raios X, com análises de caráter qualitativo. Para isso, foi empregado o método do pó, e o equipamento utilizado foi um difratômetro Brucker, modelo D8 Focus. Foi utilizada a radiação $K\alpha$ emitida pelo cobre, filtrada em filtro de níquel, usando 40 mili Ampères, 40 mili Volts e varredura do goniômetro de $0,02^\circ$.

A identificação das fases foi realizada a partir de difratogramas gerados em decorrência da aplicação da lei de Bragg [131]. Os difratogramas obtidos foram expressos em gráficos de intensidade dos picos de difração (em unidades arbitrárias, u.a.) em função do ângulo de difração 2θ (expresso em graus). Os dados foram comparados com aqueles disponíveis na base de dados mais recente do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), sendo realizada a identificação das fases com apoio do software EVA (Diffrac.Suite, Bruker, 2009).

3.6.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TG) de particulados finos

Com o objetivo de identificar a temperatura de decomposição do $Mg(OH)_2$ e quantificar o teor do hidróxido que se formou, foram utilizadas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e perda de massa em função da temperatura (ou análise termogravimétrica, TG). Estas análises foram realizadas em um analisador térmico STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Alemanha). A análise foi conduzida na faixa compreendida entre a temperatura ambiente e $1000^\circ C$, em taxa de aquecimento de $10^\circ C.min^{-1}$. Foram utilizados cadinhos de alta alumina, padrão de referência de alumina alfa, forno de carbetto de silício e atmosfera controlada, com composição 80% N_2 e 20% O_2 , com fluxo contínuo de $50 mL.min^{-1}$.

3.6.3 Distribuição de tamanho de partículas pela difração de laser

Foi utilizada a difração de laser, associada à teoria de Mie [122], para avaliar a distribuição e tamanho de partículas das magnésias. Para tanto, foi utilizado um equipamento Mastersizer 2000 (Malvern, Reino Unido), com capacidade de detenção de partículas na faixa entre 0,02 µm e 2000 µm. As análises foram realizadas após a dispersão de uma alíquota de aproximadamente 0,50 g da suspensão em 40 mL de água destilada contendo 0,070 g do dispersante líquido a base de poliácrlato de amônio Darvan 7-N (Vanderbilt, USA). Foram efetuadas 10 medidas por amostra, e o valor médio foi calculado e reportado.

3.6.4 Fluidez vibrada

O comportamento reológico de concretos foi avaliado por meio de medidas de fluidez, sob vibração, em função do tempo. Estas medidas foram iniciadas imediatamente após o processamento dos concretos. Inicialmente, a massa foi inserida em um molde metálico com geometria de um tronco de cone, com diâmetro de base de 10 centímetros, altura de 6,5 centímetros e diâmetro de topo de 7 centímetros. Este molde foi posicionado sobre uma mesa vibratória, cuja superfície foi revestida com um filme polimérico para minimizar os possíveis efeitos da rugosidade na superfície da mesa. Após o preenchimento do molde, este foi removido e a massa fluiu sob vibração, por 1 minuto. Após este tempo, o diâmetro da massa que fluiu foi tomado em três pontos diferentes do círculo formado. Este procedimento foi repetido a cada 15 minutos, até completar 90 minutos do processamento do concreto. A fluidez foi determinada pela seguinte fórmula [151]:

$$F (\%) = \frac{D - D_0}{D_0} \times 100 \quad (3.2)$$

onde, D corresponde ao diâmetro médio aferido após a massa fluir por 1 minuto sob vibração, D_0 corresponde ao diâmetro inicial da base e F , a fluidez vibrada do concreto. Os dados foram reportados em gráficos que relacionam a fluidez em função do tempo após o processamento.

3.6.5 Porosidade aparente

Medidas de porosidade aparente (PA) dos concretos foram realizadas após secagem e queima em diferentes temperaturas. Foi utilizado o método da intrusão de líquido e medidas de massa de corpos imersos. O querosene foi utilizado como líquido de intrusão e imersão. As medidas de PA foram realizadas em 4 corpos amostrais, para cada uma das condições escolhidas, por meio da fórmula a seguir:

$$PA (\%) = \left(\frac{P_u - P_i}{P_u - P_s} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

onde, P_s corresponde à massa do corpos seco, P_i , à massa aferida quando o corpo está imerso em querosene e P_u corresponde à massa do corpo úmido.

3.6.6 Módulo elástico por ressonância de barras

A avaliação do módulo elástico em baixas e elevadas temperaturas foi conduzida por meio de medidas realizadas pela técnica de ressonância de barras. Para tanto, corpos amostrais prismáticos, com base quadrada, de dimensão aproximada de 150 mm x 25 mm x 25 mm foram moldados. Foram realizadas medidas de E após a cura dos concretos, durante sua secagem, durante ciclos de aquecimento e entre ciclos de choque térmico. Tais medidas foram efetuadas de acordo com a norma ASTM E1875 [152] por meio do

equipamento ScanElastic 02 (ATCP Engenharia Física, Brasil) acoplado ou não a um forno com temperatura máxima de operação de 1450°C.

3.6.7 Resistência mecânica à flexão em 3 pontos

Foi feita a avaliação da resistência mecânica dos concretos após as etapas de cura, secagem e queima em diferentes temperaturas, por meio do ensaio de flexão em 3 pontos. Tais testes foram executados de acordo com a norma ASTM C133 [153], utilizando corpos de prova prismáticos similares àqueles das medidas de módulo elástico. Para isso, foi utilizado um equipamento de ensaios mecânicos universal (MTS, Modelo 810, EUA), com taxa de carregamento de 12,9 N.s⁻¹. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada temperatura de queima. O módulo de ruptura (σ_f) foi calculado utilizando a fórmula:

$$\sigma_f (MPa) = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.4)$$

onde, P (N) corresponde à carga de ruptura, L (mm) é a distância entre os apoios, fixa em 127 mm; b (mm) é a largura e d (mm), a altura do corpo de provas.

3.6.8 Termogravimetria e ensaios de explosão de concretos refratários

Para avaliar a perda de massa durante o aquecimento e a resistência à explosão foram realizadas a análise termogravimétrica e ensaios de explosão dos concretos, após as etapas de cura e secagem. Foi utilizada uma termobalança desenvolvida para avaliação da secagem de concretos [154]. Os corpos de prova possuíam geometria cilíndrica, com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Na análise termogravimétrica, os corpos foram aquecidos à taxa

de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Já nos ensaios de explosão, a taxa de aquecimento aplicada foi de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A perda de massa e a taxa de perda de massa do concreto, entre 50°C e 750°C , foram calculadas por meio das equações a seguir [154]:

$$W (\%) = \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$DTG (\% \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{dW}{dt} \quad (3.6)$$

onde, M_0 é a massa inicial da amostra, M a massa observada num instante t , M_f a massa final da amostra. W é a perda de massa, e DTG , a taxa de perda de massa.

3.6.9 Choque térmico

Foram avaliados os danos sofridos por amostras prismáticas, de dimensão $150 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ quando submetidas a ciclos de choque térmico de resfriamento em gradientes de 1000°C . As amostras foram previamente queimadas a 1450°C por 5 horas. Durante o teste, as amostras foram inseridas em um forno a 1025°C , permanecendo neste por 15 minutos. A seguir, foram retiradas e resfriadas em ar corrente, por 15 minutos. Cada etapa de inserção no forno seguida do resfriamento compreendeu um ciclo de choque térmico. Foram executados 10 ciclos para cada amostra. Os danos foram avaliados a cada 2 ciclos, por meio de medidas de módulo elástico, de acordo com a norma ASTM E1875 [152]. Para cada composição, 4 amostras foram submetidas ao teste, e os valores de E reportados compreendem a média dos valores individuais coletados.

3.6.10 Módulo de ruptura a quente (MRQ)

A resistência mecânica em elevadas temperaturas também foi avaliada para composições selecionadas. Para cada temperatura e composição, 5 amostras prismáticas com dimensão 150 mm x 25 mm x 25 mm foram preparadas e previamente queimadas na temperatura de ensaio por 5 horas. Os ensaios foram executados de acordo com a norma ASTM C583 [155] no equipamento HBST 422 (Netzsch, Alemanha), às temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1300°C e 1400°C. A taxa de aplicação de carga adotada foi de 12,5 N.s⁻¹, e o módulo de ruptura a quente foi calculado de acordo com a equação a seguir:

$$MRQ(MPa) = \frac{3 P L}{2 b d^2} \quad (3.7)$$

onde, P (N) corresponde à carga de ruptura, L (mm) é a distância entre os apoios, fixa em 127 mm; b (mm) é a largura e d (mm), a altura do corpo de provas. A média de 5 amostras foi tomada e reportada, juntamente com o desvio padrão das medidas.

3.6.11 Variação dimensional com a temperatura

A variação dimensional de composições selecionadas foi avaliada entre 50°C e 1450°C. Foram utilizadas amostras cilíndricas, com 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura, contendo um furo vazado central de 12,4 mm de diâmetro. As amostras foram previamente calcinadas a 600°C por 5 horas. Para avaliar a expansão volumétrica, foi utilizado o equipamento de medida da refratariedade sob carga RUL 421E (Netzsch, Alemanha). Durante os ensaios, uma carga de 0,02 MPa foi aplicada sobre as amostras, que foram aquecidas de 50°C a 1450°C à taxa de 3°C.min⁻¹. Foi dado um patamar de 5 horas a 1450°C, e as

curvas de expansão linear e taxa de expansão linear foram registradas por um *software* conectado ao equipamento, desde o aquecimento.

3.6.12 Fluência

Foi caracterizada a deformação permanente ocasionada quando uma carga de 0,2 MPa foi aplicada a 1400°C em amostras de composições selecionadas. As amostras possuíam geometria cilíndrica, com 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura, e um furo vazado com 12,4 mm de diâmetro, localizado no centro da amostra. Foi utilizado o equipamento de medida da refratariedade sob carga RUL 421E (Netzsch, Alemanha). Para realizar o ensaio, conhecido como *creep test*, as amostras foram previamente queimadas a 1450°C por 24 horas. A seguir, elas foram aquecidas até 1400°C à taxa de 3°C.min⁻¹, sob a carga de 0,2 MPa. Após atingir a temperatura alvo, um patamar de 24 horas foi dado, e a variação linear dimensional foi aferida e registrada por um programa de computador.

3.6.13 Simulação termodinâmica das fases previstas

Foi feita a simulação termodinâmica qualitativa e quantitativa das fases que se formam na matriz de composições selecionadas, após atingir o equilíbrio termodinâmico entre 600°C e 1500°C, em sistema aberto, com atmosfera oxidante. Para tanto, utilizou-se o programa de simulações termodinâmicas FactSage™ (Thermfact/CRTC, Canadá e GTT-Technologies, Alemanha) na versão 6.4. Os bancos de dados Fact53 e FToxid e o módulo “Equilib” foram selecionados para que as fases formadas em cada temperatura fossem identificadas.

3.6.14 Microscopia eletrônica de varredura

A análise microscópica de pós hidratados e da superfície de fratura de concretos, ambos previamente secos a 110°C por 24 horas, foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras de pó foram dispersas em fita de carbono, e os concretos, posicionados em suportes metálicos. A seguir, ambos os tipos de amostras foram recobertos com uma fina camada de ouro coloidal, por meio do equipamento Balzers, SCD50, Sputter Coater. As análises microestruturais foram então efetuadas no microscópio Inspect S50 (FEI, EUA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Simulações

Por meio de simulações, nesta seção é prevista a relação entre o tamanho das partículas ou área superficial específica das magnésias com a cinética de hidratação do MgO.

Como já verificado na seção 2.3.2, o termo $0v^B$, que descreve a densidade de sítios favoráveis à nucleação, depende apenas das características físicas da partícula. Já os termos I_B (taxa de nucleação) e G (taxa de crescimento) variam de acordo com as características físico-químicas do sistema que sejam capazes de alterar o seu equilíbrio, que podem, por exemplo, ser a temperatura, a pressão, campos magnéticos ou elétricos. A dependência das taxas de nucleação e crescimento com a temperatura é descrita por funções de Arrhenius [131], mostradas a seguir:

$$I_B = \rho v \exp\left(\frac{-Q_N}{RT}\right) \quad (4.1)$$

$$G = D_0 \exp\left(\frac{-Q_G}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Sendo v o fator característico de frequência (dado em h^{-1} , mensura os esforços do sistema para que a nucleação ocorra [156], e pode ser associado à frequência de choques entre a superfície da partícula e as moléculas de água), ρ a densidade de sítios onde pode ocorrer a nucleação (cuja unidade é μm^{-2}), Q_N a energia relacionada à nucleação (em $J.mol^{-1}$), D_0 a constante relacionada à difusão (em $\mu m.h^{-1}$), Q_G a energia relacionada ao crescimento (em $J.mol^{-1}$), R a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta.

É importante lembrar que, embora a existência de sítios favoráveis à nucleação seja uma condição necessária para que os cristais de brucita se

formem na superfície das partículas, para que a nucleação de fato ocorra, é necessário que estes sítios estejam ativos. Caso haja o aumento da concentração de sítios ativos, aumenta-se a probabilidade de nucleação, favorecendo a elevação da densidade de núcleos estáveis formados na superfície.

Na situação em que os principais locais favoráveis para a nucleação de uma nova fase são as regiões limítrofes dos grãos, como ocorre quando partículas de MgO se hidratam, a densidade de sítios aumenta com a elevação do número de superfícies por partícula. Isso resulta no aumento da área superficial específica, e na elevação da probabilidade de formação de núcleos. Desta forma, uma possível estratégia de favorecimento da nucleação pode ser por meio da utilização de partículas com alta área superficial. Outra possibilidade de favorecimento da saturação de sítios ocorre quando, fixadas as condições de reação (como quantidade de reagentes, volume ocupado pelo sistema e temperatura), dado um mesmo material, o tamanho de grão é aumentado. Considerando o mesmo meio reacional, o aumento do tamanho de grão faz com que os sítios de nucleação estejam mais concentrados nas partículas. Em caso inverso, com a diminuição do tamanho do grão, a distribuição dos sítios de nucleação torna-se mais aleatória no volume onde a reação ocorre, o que leva à redução do termo ρ na equação (4.1). Nesta situação, a probabilidade de nucleação em todos os sítios diminui.

Com a menor quantidade de núcleos por partícula, o mecanismo de formação da nova fase ocorre com o aumento da fração volumétrica transformada em relação à fração de área transformada, isto é, os cristais da fase formada têm maior liberdade de crescimento, e a taxa de crescimento, G , é elevada.

Como consequência direta dos mecanismos discutidos nos parágrafos anteriores, é possível concluir que a cinética de formação de fases em contornos de grãos depende de variáveis físicas globais do sistema (como temperatura, pressão e volume), mas também das características físicas das partículas onde a nucleação ocorre. Em relação às partículas, a área superficial

e o tamanho são dois fatores importantes, que podem definir a velocidade da reação de hidratação, bem como o tamanho médio dos cristais formados. Evidências sobre a mais rápida taxa de transformação durante a hidratação de partículas de MgO mais finas foram recentemente publicadas, e reforçam esta hipótese [157].

Utilizando os dados de I_B e G medidos por Thomas *et al.* [74] para uma fonte de MgO hidratada em água a diferentes temperaturas, um conjunto de simulações foi realizado, baseando-se nas equações (4.1) e (4.2), visando observar o comportamento da razão entre k_B e k_G com a variação da temperatura.

Para a simulação, foram considerados sistemas formados por magnésias dispersas em água, tal que as partículas apresentam diferentes densidades de sítios favoráveis à nucleação (quantificados pelo termo O_V^B), mas possuem valores de I_B e G comuns. Admitindo que a quantidade de água inicial disponibilizada para reação, e a massa de MgO foi a mesma em todas as simulações, foi então avaliado, para diferentes valores de O_V^B , a variação da razão entre k_B e k_G .

As simulações foram efetuadas com os valores de I_B e G presentes na Tabela 4.1. Estes dados foram ajustados a equações de reta obtidas das equações (4.1) e (4.2), e cujas relações são dadas por:

$$\ln(I_B) = \ln(\rho v) - \frac{Q_N}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

$$\ln(G) = \ln(D_0) - \frac{Q_G}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

Tabela 4.1 Valores de taxas de nucleação (I_B) e crescimento (G) de formação de brucita a partir de uma fonte de MgO, em função da temperatura. (Obtido de [74]).

T (K)	I_B Erro! Indicador não definido. ($\mu\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	G ($10^{-3} \mu\text{m h}^{-1}$) 1)
293	87	0,70
303	211	1,94
313	672	5,16
323	1724	13,2

Após o ajuste e obtenção dos termos ρv , D_o , Q_N e Q_D (mostrados na Tabela 4.2), as equações de reta obtidas foram utilizadas para calcular valores de k_B e k_G para a faixa de temperatura entre 298 K e 373 K (25°C e 100°C). Foram calculados 15 pontos, em passos de 5 K, para diferentes valores de O_V^B . Foram então plotadas curvas (Figura 4.1) que apresentam a variação da razão entre k_B e k_G em função da temperatura.

Tabela 4.2 Dados obtidos dos ajustes lineares realizados a partir dos valores das taxas de nucleação e crescimento obtidas a partir da referência [74]

ρv ($\mu\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	D_o ($\mu\text{m h}^{-1}$)	Q_N/R (K)	Q_D/R (K)	R^2 (para I_B)	R^2 (para G)
64,7	10,5	9565	9263	0,99385	0,99983

Na Figura 4.1(a), verifica-se que a variação da razão estabelecida entre k_B e k_G na faixa de temperatura avaliada assume uma relação linear em todas

as condições calculadas. Além disso, é possível ver que a razão entre estes termos é maior para as magnésias que possuem sítios mais dispersos na superfície, indicando que as taxas de transformação na superfície são maiores quando magnésias com menor densidade de sítios favoráveis à nucleação são hidratadas.

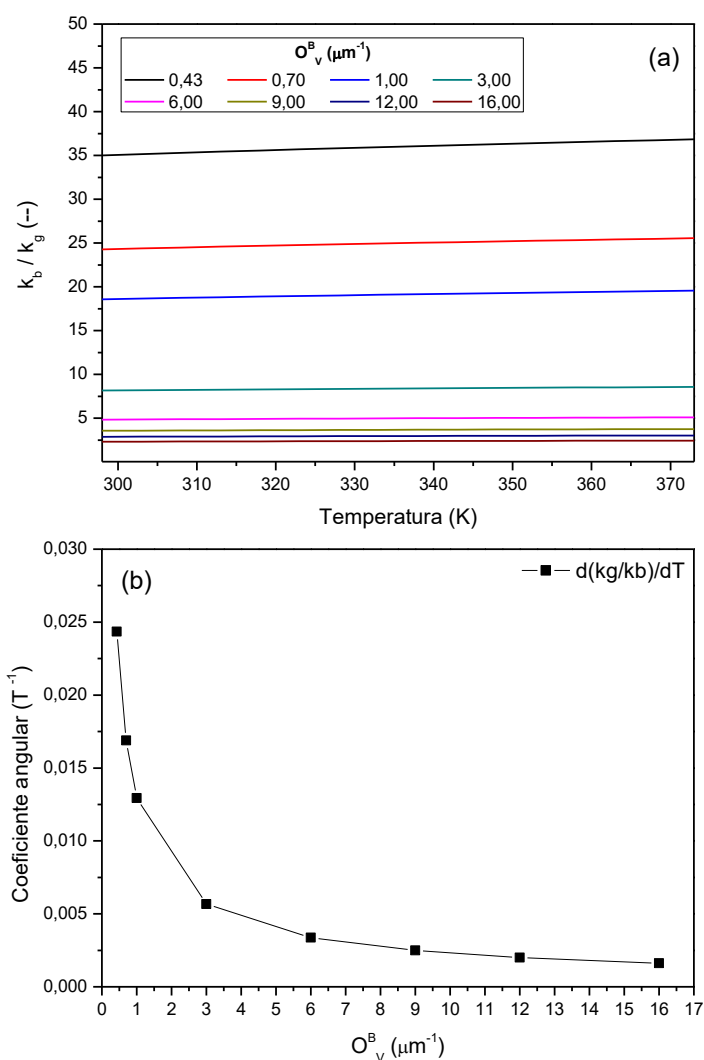


Figura 4.1 Resultados obtidos por meio da simulação, mostrando em (a) a variação da razão entre k_B e k_G com a temperatura para magnésias de diferentes O_V^B , e em (b), o coeficiente angular obtido após ajuste linear dos pontos calculados à equação de uma reta.

Os pontos foram ajustados a equações de reta e os coeficientes angulares foram comparados. Como visto na Figura 4.1(b), coeficientes angulares positivos foram obtidos após os ajustes lineares. Quanto menor o valor de O_V^B , maior o coeficiente angular apresentado. Isso sugere que magnésias com sítios favoráveis à nucleação mais dispersos apresentarão também maior dependência da cinética de hidratação com a temperatura.

Como consequência, a fração de brucita formada e o tamanho final dos cristais obtidos podem variar de acordo com o tamanho da partícula: em partículas maiores ou mais facetadas, a fração de área da superfície transformada é maior que a fração de volume transformado. Isso indica que, nestas partículas, a formação de núcleos muito próximos acarreta na limitação do progresso da hidratação, devido à maior probabilidade de que ocorra o encontro de cristais à medida que crescem. Em partículas menores, a fração de volume transformado é maior, pois poucos núcleos se formam, e há maior liberdade para crescimento dos cristais.

Por meio dos resultados da simulação, pode-se inferir que (i) magnésias com maior área superficial terão a formação de muitos núcleos na superfície quando hidratados ou (ii) consideradas magnésias obtidas por um mesmo processamento, as frações granulométricas mais grossas também terão maior densidade de núcleos de brucita na superfície. Consequentemente, a taxa de transformação na superfície será menor, indicando assim razões entre k_B e k_G menores. Da mesma forma, magnésias de menor área superficial específica ou com granulometria menor terão núcleos mais esparsos, que garantirão aos cristais de hidróxido maior liberdade de crescimento.

4.2 Efeito da granulometria e reatividade de magnésias na hidratação em concretos refratários

Os resultados da simulação indicaram que diferentes magnésias podem apresentar distintas velocidades de reação com a água, originando o $Mg(OH)_2$. Estes efeitos foram investigados em concretos refratários, inicialmente, por meio da caracterização de composições contendo 6%-p de uma das magnésias selecionadas. Estes concretos foram processados somente com água, curados a 50°C por 24 horas e, a seguir, secos a 110°C por 24 horas.

Inicialmente, foi acompanhada a evolução do módulo elástico (E) das composições curadas a 50°C por 24 horas e durante a sua secagem a 110°C por 24 horas. Tais resultados, mostrados na Figura 4.2, apresentam o efeito do crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$ quando o sistema foi exposto a uma temperatura onde a água se encontra em estado de vapor.

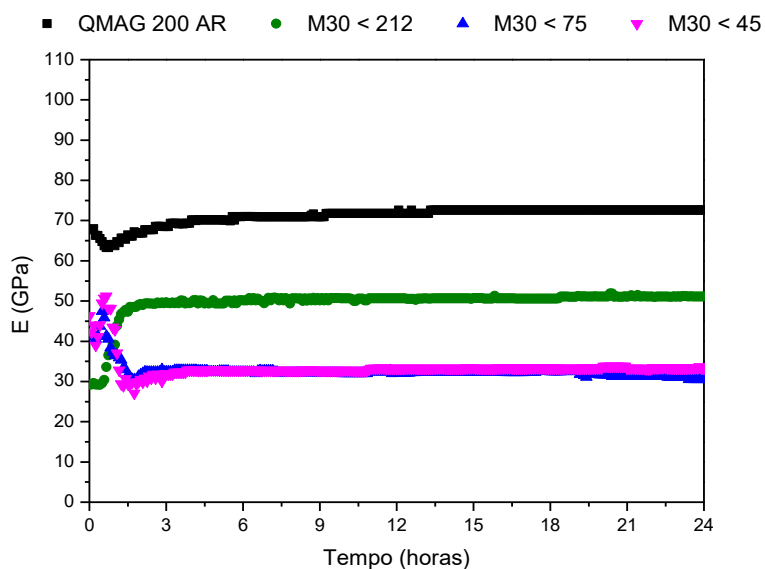


Figura 4.2 Evolução do módulo elástico durante a secagem a 110°C de concretos contendo 6%-p de magnésia curados a 50°C por 24 horas.

Quando são comparadas as curvas de evolução de E dos concretos, verifica-se que, no início da medida, as composições com frações granulométricas mais finas do sínter M30 ou com a cáustica QMAG 200AR atingiram valores superiores de E. Isso sugere que, na etapa de cura a 50°C por 24 horas, os cristais de brucita formados cresceram mais quando frações mais finas do sínter ou a magnésia cáustica foram utilizadas.

Enquanto as composições contendo QMAG 200 AR ou M30 < 212 µm apresentaram perfis de elevação de E seguida de sua estabilização em um patamar superior ao valor inicial, concretos com M30 < 45 µm ou M30 < 75 µm apresentaram redução no valor desta propriedade após o ligeiro crescimento de E. Tais quedas ocorreram no momento em que estes concretos trincaram, devido ao maior crescimento dos cristais do hidróxido de magnésio.

Quando os concretos com QMAG 200 AR e M30 < 212 µm são comparados, é visto que a composição com sínter apresentou uma maior amplitude de crescimento de E em relação à cáustica. Tais perfis sugerem que os cristais de brucita formados no sínter tiveram maior liberdade de crescimento devido à formação mais esparsa dos núcleos, o que levou à maior elevação em E. Resultados de termogravimetria das amostras curadas a 50°C por 24 horas, ilustrada na Figura 4.3 (a), evidenciam que a composição com a magnésia cáustica perdeu mais massa em relação às demais.

Entre os concretos com sínter, as maiores perdas de massa foram registradas para aqueles que continham frações granulométricas menores. Ao analisar as taxas de perda de massa, apresentadas na Figura 4.3 (b), são identificados dois momentos mais expressivos. O primeiro momento, apresentado pelos picos presentes na faixa entre 100°C e 200°C, é associado à eliminação de água livre presente nas amostras. Nesta situação, os picos mais intensos foram registrados nas composições com sínter. Uma vez que esta análise foi realizada em amostras apenas curadas a 50°C por 24 horas, este resultado demonstra a quantidade de água que não reagiu com o MgO na etapa de cura, e que, portanto, estaria disponível para reagir na etapa de secagem, favorecendo o crescimento dos cristais e levando aos resultados de

evolução de módulo elástico que foram discutidos anteriormente, e mostrados na Figura 4.2.

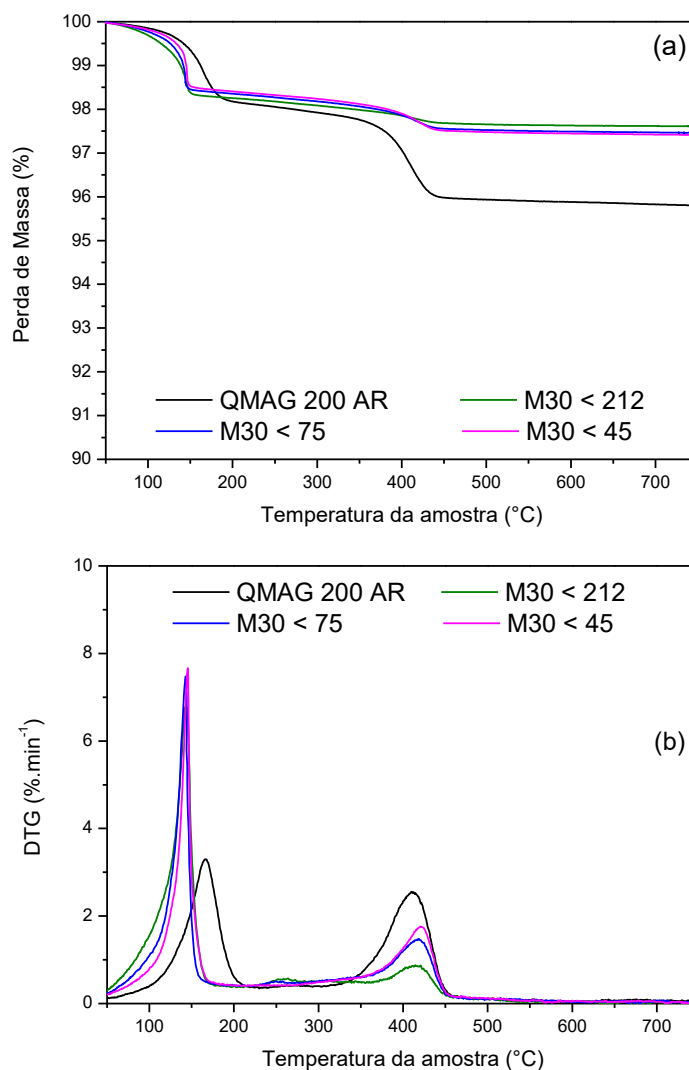


Figura 4.3 Perda de massa (a) e taxa de perda de massa (b) dos concretos contendo 6%-p de magnésia, após serem curados a 50°C por 24 horas. Taxa de aquecimento: 5°C.min⁻¹.

A variação da resistência mecânica entre amostras curadas a 50°C ou secas a 110°C, que pode ser vista na Figura 4.4 (a), também mostram o efeito da liberdade de crescimento dos cristais de brucita. Como visto entre os concretos com sínter, a maior resistência mecânica após a cura foi atingida pela composição com a magnésia M30 < 45 µm, enquanto o concreto com M30

< 212 μm apresentou a menor tensão de ruptura. De forma análoga, a composição com a magnésia M30 de fração granulométrica mais fina apresentou menores valores de porosidade aparente, mostrada na Figura 4.4 (b).

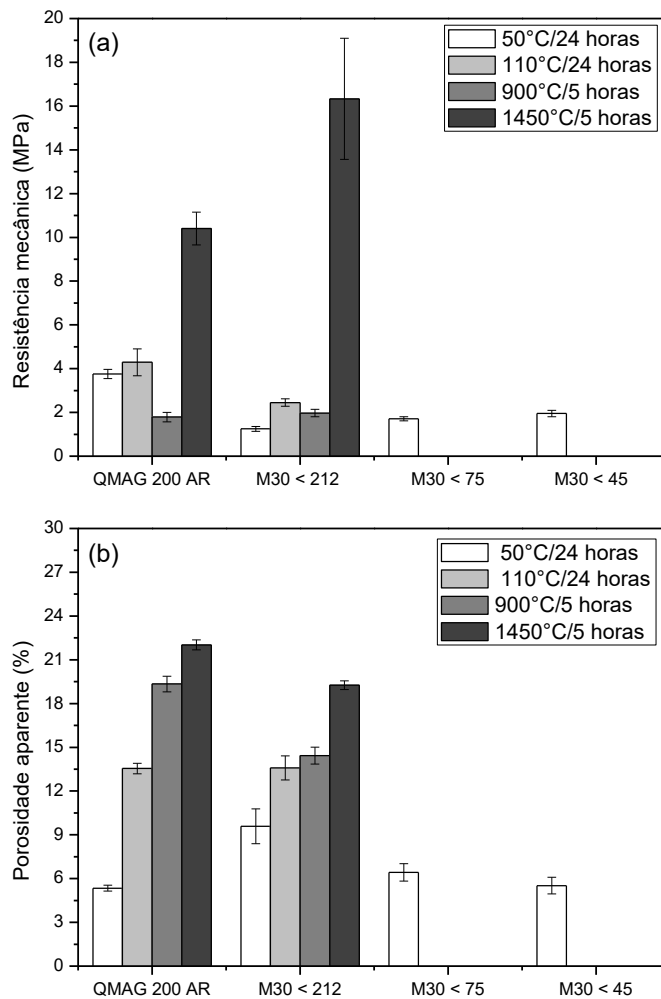


Figura 4.4 Resistência mecânica à flexão em 3 pontos (a) e porosidade aparente (b) dos concretos com 6%-p de magnésia, curados a 50°C por 24 horas, secos a 110°C por 24 horas ou queimados em temperaturas selecionadas, com patamar de 5 horas.

Ao se comparar, na Figura 4.4 (a), a resistência mecânica dos concretos com QMAG 200 AR e M30 < 212 μm , primeiramente foi identificado o aumento da tensão de ruptura entre as amostras curadas e secas, que se correlacionaram diretamente com as curvas de evolução do módulo elástico, apresentadas na Figura 4.2. Com a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em temperaturas próximas a 400°C e consequente formação de microestruturas mais porosas, houve a redução da resistência mecânica. Esta queda foi registrada após a calcinação a 900°C. Após a queima a 1450°C por 5 horas, mecanismos de sinterização e também de formação do espinélio (MgAl_2O_4), que contribui para o fechamento de trincas, promoveram o aumento do módulo de ruptura destes concretos.

Os efeitos da variação da granulometria e da reatividade do MgO no desenvolvimento da resistência mecânica, demonstrados nesta seção apresentaram-se de acordo com o comportamento previsto na simulação. Por meio dos resultados, as magnésias mais adequadas para o desenvolvimento do sistema ligante são a cáustica, QMAG 200 AR, e o sínter M30 < 212 μm . Estas magnésias favoreceram a formação controlada dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, permitindo que amostras fossem devidamente conformadas, curadas e secas sem apresentarem reduções no módulo elástico, que indicariam o trincamento do corpo.

Quando as curvas de evolução do módulo elástico (Figura 4.2) são confrontadas com as de perda de massa [Figura 4.3 (a)], pode se concluir que a taxa de crescimento dos cristais de hidróxido formados foi a responsável pelos trincamentos. O grau de hidratação das amostras, que representa a quantidade de brucita formada, não necessariamente está relacionado com a formação de trincas. A composição com a magnésia QMAG 200 AR, por exemplo, apresentou a maior perda de massa, no entanto não trincou durante a secagem. Por outro lado, deve-se atentar à redução da resistência mecânica após a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sendo que tal efeito é tão maior quanto maior for a quantidade de brucita que se decompõe.

4.3 O papel do ácido acético na cinética de enrijecimento de concretos contendo MgO

Concretos com frações granulométricas distintas da magnésia M30 ou com QMAG 200 AR com adição de ácido acético foram então avaliados. Na Tabela 4.3 são mostradas as informações dos concretos que foram processados.

Tabela 4.3 Formulação dos concretos com três frações distintas da magnésia M30, processados com adição de ácido acético.

q (Alfred)	0,26			
	M30 < 212	M30 < 75	M30 < 45	QMAG 200 AR
% p				
Alumina tabular ($d_{50} \leq 6$ mm)	87	87	87	87
Aluminas reativas (CL 370 C e CT 3000 SG)	7	7	7	7
M30 < 212 μm	6	-	-	-
M30 < 75 μm	-	6	-	-
M30 < 45 μm	-	-	6	-
QMAG 200 AR	-	-	-	6
Ácido acético glacial	0,2	0,2	0,2	0,2
Dispersante Castament FS 60	0,2	0,2	0,2	0,2
Água	4	4	4	5,4

O comportamento dos concretos durante a cura a 50°C e 80% de umidade relativa foi avaliado por meio do acompanhamento das mudanças do módulo elástico, em função do tempo. Os resultados, reportados na Figura 4.5(a) mostraram que os concretos com síter M30 sofreram uma contínua elevação do módulo elástico com o avançar do tempo de cura. Os valores de E atingidos foram inversamente proporcionais à fração granulométrica utilizada. Desta maneira, o concreto com síter mais grosso ($M30 < 212 \mu\text{m}$) atingiu os menores valores de módulo elástico durante o intervalo de tempo avaliado. Concretos com $M30 < 75 \mu\text{m}$ e $M30 < 45 \mu\text{m}$, respectivamente, alcançaram ao fim das medidas valores de E próximos a 80 e 95 GPa. Tais resultados demonstram o efeito da cinética de formação e da liberdade de crescimento dos cristais de brucita na matriz dos concretos, mais uma vez em sintonia com o comportamento previsto com a simulação.

Durante a cura das composições contendo síter $M30 < 212 \mu\text{m}$ ou QMAG 200 AR, perfis distintos de evolução do módulo elástico foram observados, como visto na Figura 4.5(b). Enquanto a composição com síter apresentou elevação contínua de E, o concreto com QMAG 200 AR indicou uma queda desta propriedade durante o primeiro dia de cura, estabilizando a seguir seu valor em um patamar inferior. As diferenças observadas podem ser associadas às variações na cinética de reação apresentadas por estas magnésias.

Possivelmente, o concreto com magnésia cáustica sofreu uma rápida reação de hidratação, consumindo apenas uma parte da água disponível. Desta forma, uma maior quantidade de água livre, que preencha vazios e, virtualmente, elevava o valor de E, foi eliminada do material durante o tempo de cura. Tal efeito também foi verificado por Souza *et al.* [158], em concretos contendo magnésia cáustica. Desta forma, a queda de módulo elástico que foi observada nesta ocasião não necessariamente está ligada ao crescimento excessivo dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mas sim à exposição de poros que outrora estavam preenchidos por água residual.

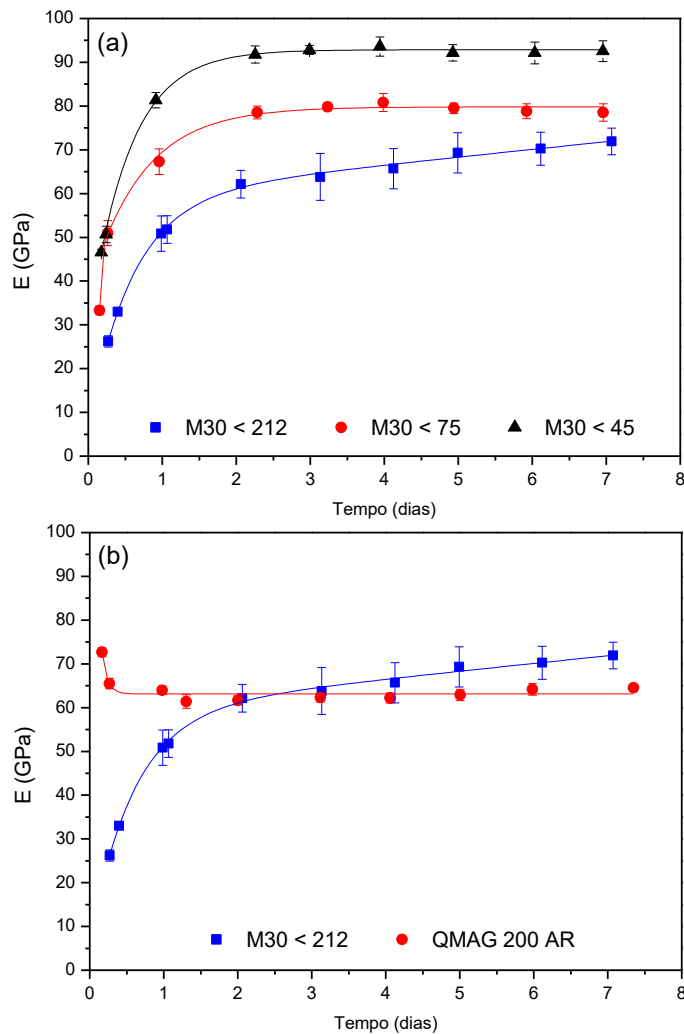


Figura 4.5 Evolução do módulo elástico em função do tempo de cura a 50°C e 80% de umidade relativa dos concretos contendo (a) diferentes frações granulométricas do síter M30 ou (b) concreto contendo magnésia cáustica, comparado com a composição com síter M30 < 212 μm .

As curvas de perda de massa destas composições após 1 dia de cura, apresentada na Figura 4.6, apontam que as mesmas transformações ocorreram em todas as amostras avaliadas, embora com distintos valores. A primeira perda de massa registrada, próxima de 200°C se deve à eliminação de água livre. A seguir, próximo de 350°C, ocorreu a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Nesta faixa de temperatura, o concreto com QMAG 200 AR apresentou a maior perda de massa, indicando que este atingiu um maior grau de hidratação, sendo seguido pelos concretos com sínter M30 de granulometria mais fina. Quando são comparados os resultados da Figura 4.6 com a Figura 4.3 (a), é atestado o efeito hidratante do ácido acético, que levou à formação de concretos com maior quantidade de brucita.

O perfil de evolução de E observado durante a cura dos concretos com sínter (Figura 4.5) ilustra o efeito do tempo na cinética de formação dos cristais de brucita nos concretos mantidos em temperatura constante. Sabe-se que o aumento da temperatura catalisa a reação de hidratação, favorecendo o crescimento destes hidróxidos em detrimento à formação de novos núcleos [74]. Tal efeito pôde ser observado quando amostras mantidas por diferentes dias a 50°C foram, a seguir, secas a 110°C por 24 horas. Durante a secagem, o módulo elástico foi avaliado *in situ*, e as curvas obtidas para os concretos com a magnésia M30 podem ser vistas na Figura 4.7.

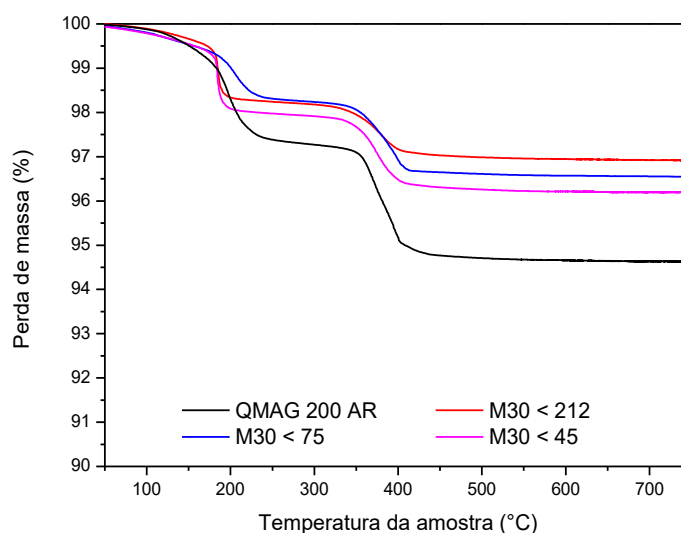


Figura 4.6 Curvas de perda de massa durante aquecimento à 5°C.min⁻¹ dos concretos com 6%-p de MgO e 0,2%-p de ácido acético, após serem curados a 50°C e 80% de umidade relativa por 24 horas.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.7, a granulometria e o tempo de cura a 50°C foram impactantes na evolução do módulo elástico das amostras. Os perfis observados foram associados ao crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$ durante a secagem a 110°C. Após o primeiro dia de cura [Figura 4.7(a)], todos os concretos apresentaram, durante a secagem, uma pequena redução de E , devido à perda de água livre mencionada anteriormente. Com o avanço do tempo e consequente crescimento dos cristais de brucita, houve o aumento do módulo elástico, atingindo seu valor máximo entre 2 e 3 horas após o início da secagem. A seguir, foi registrada a queda destes valores, indicando a formação e propagação de trincas nos corpos devido ao crescimento excessivo dos cristais de $Mg(OH)_2$ na microestrutura dos concretos.

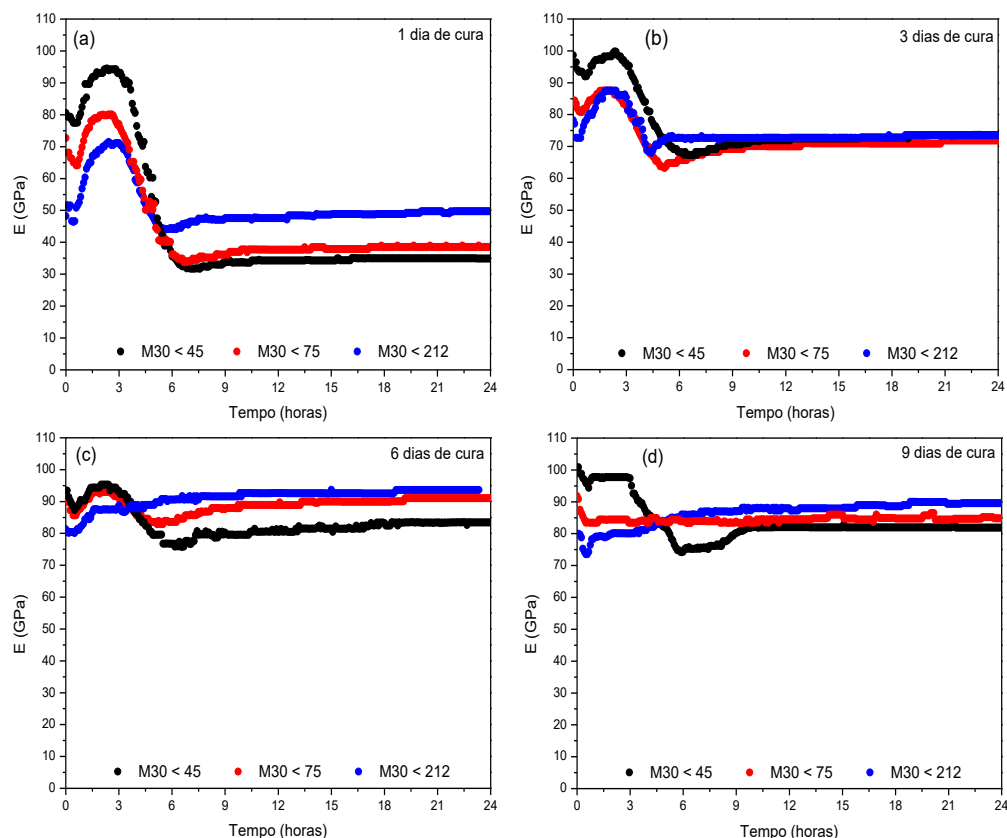


Figura 4.7 Curvas de módulo elástico *in situ* em função do tempo durante a secagem a 110°C por 24 horas de amostras dos concretos com 0,2%-p de ácido acético e 6%-p de magnésia M30 < 45 μm , < 75 μm ou < 212 μm mantidas a 50°C com umidade relativa de 80% por (a) 1 dia, (b) 3 dias, (c) 6 dias ou (d) 9 dias.

Verificou-se assim a relação entre a granulometria utilizada e os perfis de E obtidos durante a secagem dos concretos. Devido à maior liberdade de crescimento de cristais de brucita formados nos concretos contendo sínter com distribuição granulométrica mais fina, estes apresentaram durante a secagem a 110°C: (i) maiores valores de E no início das medidas; (ii) maiores valores de E imediatamente antes da queda associada ao trincamento; (iii) maiores reduções de E devido ao trincamento.

Com o avanço do tempo de cura a 50°C, a formação de núcleos foi favorecida, modificando a seguir as curvas de evolução de E durante a secagem a 110°C. Como visto na Figura 4.7(b), após 3 dias de cura a 50°C e 80% de umidade relativa, os concretos atingiram valores de E, no início da medida, superiores aos observados após 1 dia de cura, devido à nucleação e crescimento em taxas menores. No entanto, devido à maior quantidade de núcleos formados, houve a limitação do crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$. Desta forma, após 3 dias de cura os concretos sofreram um menor aumento de E durante o início da secagem. Estes também apresentaram uma menor redução devido ao trincamento.

Concretos mantidos a 6 e 9 dias na cura a 50°C e 80% de umidade relativa [Figura 4.7(c) e Figura 4.7(d), respectivamente] apresentaram modificações na curva de evolução de E durante a secagem a 110°C. Pode-se verificar que não houve trincamento do concreto contendo sínter $M30 < 212 \mu m$ após 6 dias de cura. Após 9 dias, o trincamento também foi eliminado para o concreto com $M30 < 75 \mu m$, enquanto o concreto com $M30 < 45 \mu m$ sofreu uma menor queda do módulo elástico após 6 e 9 dias mantidos a 50°C. Com o maior tempo de cura a 50°C, a formação de núcleos de $Mg(OH)_2$ foi favorecida, o que reduziu o crescimento dos cristais de brucita durante a secagem.

Os perfis de secagem a 110°C de concretos com sínter de granulometria inferior a 212 μm e com a magnésia cáustica QMAG 200 AR previamente curados por 1 dia a 50°C são apresentados na Figura 4.8. É possível observar o papel da densidade de sítios ativos no desenvolvimento da resistência mecânica do concreto. Com a magnésia cáustica, que possui elevado O_V^B , a

proximidade dos núcleos formados permitiu que o concreto fosse seco após 1 dia de cura, sem que trincasse. O controlado crescimento dos cristais de brucita nesta amostra levou ao preenchimento dos interstícios, elevando o módulo elástico após a secagem. Já na composição com sínter, devido à menor densidade de sítios ativos presentes, os núcleos cresceram mais durante o processo de secagem, levando assim ao trincamento do material.

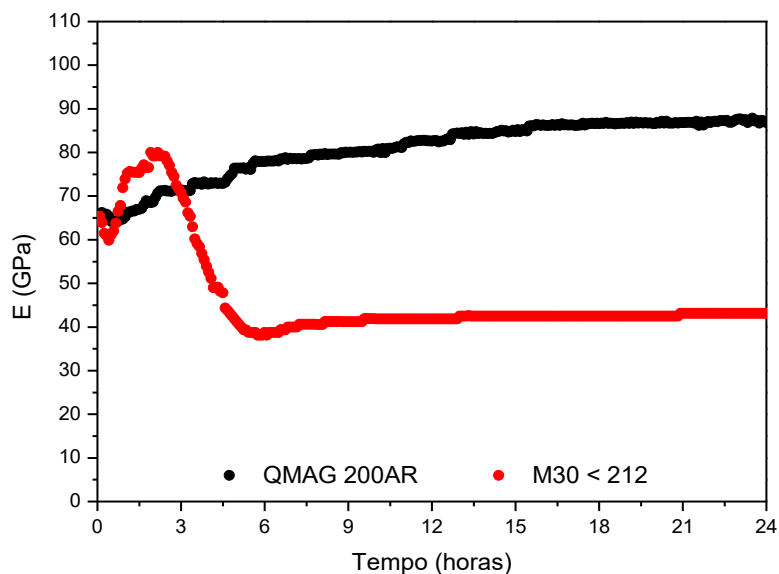


Figura 4.8 Evolução do módulo elástico durante a secagem a 110°C durante 24 horas de amostras de concretos contendo 0,2%-p de ácido acético e 6%-p da magnésia cáustica QMAG 200 AR ou sínter M30 < 212 previamente curadas a 50°C, com 80% de umidade relativa, por 24 horas.

Ao ativar uma maior quantidade de sítios de nucleação, o ácido acético atuou como aditivo hidratante para o MgO. Assim, este ácido favoreceu a obtenção de concretos refratários com maior módulo elástico após a cura a 50°C e 80% de umidade relativa por 1 dia, embora os mesmos trincaram após a secagem a 110°C. Os resultados apontaram variáveis importantes para que haja o devido controle do crescimento dos cristais de brucita formados na microestrutura de um concreto. Tais variáveis são:

- a) Temperatura e tempo: as duas variáveis apresentaram efeitos importantes na evolução do módulo elástico dos concretos, uma vez que temperaturas amenas favorecem a nucleação de cristais, enquanto temperaturas elevadas catalisam o processo de crescimento dos núcleos já formados. O controle da quantidade de núcleos formados ou do tamanho dos cristais obtidos, no entanto, é definida pelo tempo de exposição do concreto a uma devida temperatura;
- b) Teor de água: a quantidade de brucita efetivamente formada, e o contínuo crescimento destes cristais dependem diretamente da disponibilidade da água. Ao se limitar a quantidade de água livre nos concretos, limita-se também a reação de hidratação, principalmente quando as amostras forem expostas a 110°C. A redução do teor de água utilizado no processamento pode ser uma forma de controlar a hidratação, no entanto isso traria também a redução na fluidez do concreto. Outra alternativa poderia ser a realização da cura em uma estufa onde a umidade não seja mantida em valor constante;
- c) Granulometria e reatividade: como já apresentado por meio das simulações, o tamanho das partículas e a área superficial específica têm importantes papéis no sistema, pois disponibilizam os sítios favoráveis à nucleação, e também definem o quão próximos estes sítios estão. Para o mais fácil controle do crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$, dentre as magnésias selecionadas, as mais adequadas são a M30 < 212 μm ou a QMAG 200 AR;
- d) Ácido acético: embora não tenha evitado o trincamento dos concretos, o uso do ácido acético favoreceu a ativação de mais sítios de nucleação, permitindo se atingir um maior controle do crescimento dos cristais de brucita. Possíveis ajustes na forma de adição do ácido carboxílico à composição, no teor utilizado ou a substituição do ácido carboxílico podem favorecer a obtenção de concretos que não trinquem durante a secagem.

De acordo com as variáveis apontadas, é importante identificar quais as magnésias mais adequadas, dentre as escolhidas, para obtenção de concretos ligados por MgO, que possam ser curados a 50°C por 24 horas e a seguir,

secos a 110°C por 24 horas, sem que apresentem a formação de trincas. Associada à seleção da magnésia, a seleção do ácido carboxílico e da forma de adição deste aditivo ao concreto foram consideradas. Os resultados são apresentados e discutidos nas próximas seções.

4.4 Avaliação dos métodos de processamento e cura dos concretos contendo ácido acético

Nesta seção, a condição de cura dos concretos foi avaliada. Como apontado anteriormente, por meio do ajuste do teor de água utilizado, a hidratação do MgO pode ser controlada. Assim, diferentes condições de cura dos concretos foram avaliadas nesta etapa do estudo. Concretos processados por meio da adição direta do ácido carboxílico à mistura da alumina e do MgO (M30 < 212 µm ou QMAG 200 AR) foram produzidos e curados a 50°C e 80% de umidade relativa, ou curados a 50°C, sem controle de umidade. O efeito da cura realizada em atmosfera úmida ou não foi avaliada por meio de medidas de módulo elástico *in situ* durante a secagem das amostras a 110°C.

Uma vez identificada a melhor condição de cura, uma modificação no processamento dos concretos foi avaliada. Até este ponto, o preparação dos concretos contendo ácido acético compreendeu a adição do ácido carboxílico juntamente com a água, diretamente na fração de sólidos, majoritariamente aluminosa. Por este método de processamento, a quantidade de moléculas de ácido carboxílico que efetivamente interagem com os grãos de MgO deve ser inferior à originalmente disponibilizada no sistema, uma vez que parte do ácido acético é dispersa e adsorvida também nos grãos de alumina. Como resultado final, a quantidade de sítios ativados é menor. Ao se utilizar esta rota de processamento, denominada direta, para que um número adequado de sítios seja efetivamente ativado, uma maior quantidade de ácido carboxílico deveria ser utilizada.

Visando favorecer a interação do ácido acético somente com o MgO, uma modificação no processamento foi efetuada em concretos contendo 6%-p de QMAG 200 AR ou M30 < 212 μm . Como a ativação de sítios ocorre após a adsorção do ácido carboxílico à superfície do MgO, uma etapa de pré-ativação das magnésias foi realizada. Tal etapa compreendeu a dispersão do ácido acético na água utilizada no processamento, e a seguir, sob agitação constante, houve a adição da magnésia. A suspensão aquosa obtida foi então utilizada no processamento do concreto. Por meio desta técnica, a interação das moléculas do ácido carboxílico com o MgO foi favorecida, garantindo que mais sítios fossem ativados e conseqüentemente, núcleos de brucita fossem formados mais próximos entre si.

Nas Figura 4.9 (a) e (b), são apresentadas as curvas de evolução de E durante a secagem dos concretos contendo o sínter M30 e QMAG 200 AR, respectivamente. Quando a evolução de E das amostras curadas a 50°C e 80% de umidade relativa são comparadas com aquelas curadas a 50°C, sem controle de umidade, pode-se notar que os concretos curados em ambiente úmido apresentaram uma maior variação de módulo elástico.

Durante a secagem a 110°C, enquanto o concreto com sínter M30 curado em ambiente úmido apresentou uma maior queda de E durante o trincamento, o concreto com QMAG 200 AR curado com 80% de umidade relativa apresentou uma maior amplitude de evolução de E. Tais comportamentos podem ser relacionados à contínua hidratação do MgO durante a secagem, e conseqüente crescimento dos cristais de brucita. Estes efeitos foram limitados nos concretos que foram curados a 50°C sem controle de umidade. A cura em ambiente com umidade controlada a 80% favoreceu o aumento da quantidade de água livre presente na amostra. Durante a secagem a 110°C, a água excedente reagiu com o MgO. Conseqüentemente, a melhor condição para realização da cura dos concretos com MgO, é à temperatura de 50°C, sem controle de umidade.

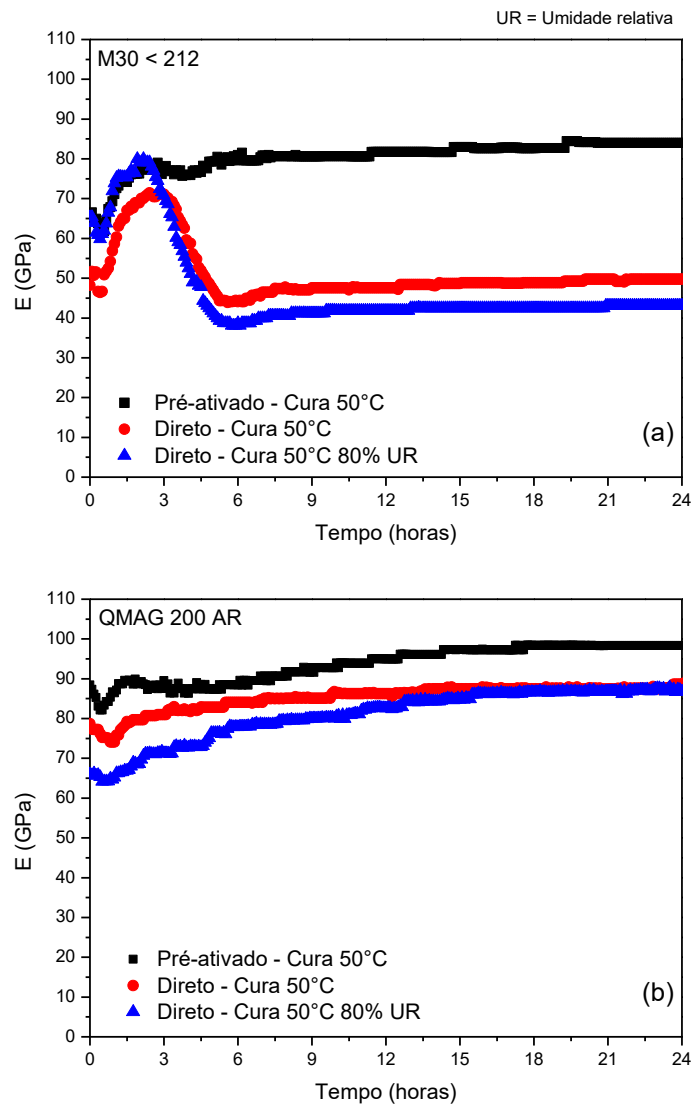


Figura 4.9 Módulo elástico *in situ* durante a secagem de concretos contendo 0,2%-p de ácido acético e 6%-p de (a) M30 <212 μm ou (b) QMAG 200 AR processados pela adição direta do ácido acético ou pela pré-ativação e curados com ou sem controle de umidade.

Concretos processados com MgO pré-ativado e curados a 50°C, sem controle de umidade, apresentaram um comportamento distinto durante a secagem a 110°C, como se pode observar pelas curvas de evolução do módulo elástico. Estas curvas, apresentadas nas Figura 4.9 (a) e (b), mostram

que a alteração no processamento dos concretos permitiu que os danos relacionados ao crescimento dos cristais de brucita fossem minimizados na composição com sínter M30 < 212 μm . Uma ligeira redução de E, seguida do aumento desta propriedade, foi observada durante a secagem do concreto com QMAG 200 AR.

Com a pré-ativação, houve maior adsorção de ácido carboxílico e conseqüentemente, uma maior ativação de sítios próximos, limitando o controle do crescimento dos cristais. Embora o tamanho dos cristais tenha sido reduzido, o grau de hidratação atingido por concretos contendo magnésia pré-ativada foi maior. Curvas de perda de massa e de sua taxa para as amostras curadas a 50°C, apresentadas na Figura 4.10, mostram que os concretos processados com MgO pré-ativado sofreram maior perda de massa na faixa de temperatura de decomposição da brucita.

As figuras Figura 4.10 (a) e (c), respectivamente, apresentam a perda de massa e a sua taxa para os concretos contendo sínter M30 < 212 μm . A perda de massa que ocorreu a 200°C é associada à perda de água livre contida na microestrutura do material. Nesta faixa de temperatura, o concreto com MgO pré-ativado teve maior perda de massa. Este mesmo concreto também apresentou maior perda de massa na faixa compreendida entre 300°C a 450°C, onde ocorreu a decomposição da brucita e a dessorção do ácido carboxílico. Isso indica que, com a pré-ativação, uma maior quantidade de brucita formou-se nos concretos durante a cura a 50°C. Mesmo com o elevado grau de hidratação, não ocorreu a formação de trincas quando as amostras foram secas a 110°C por 24 horas.

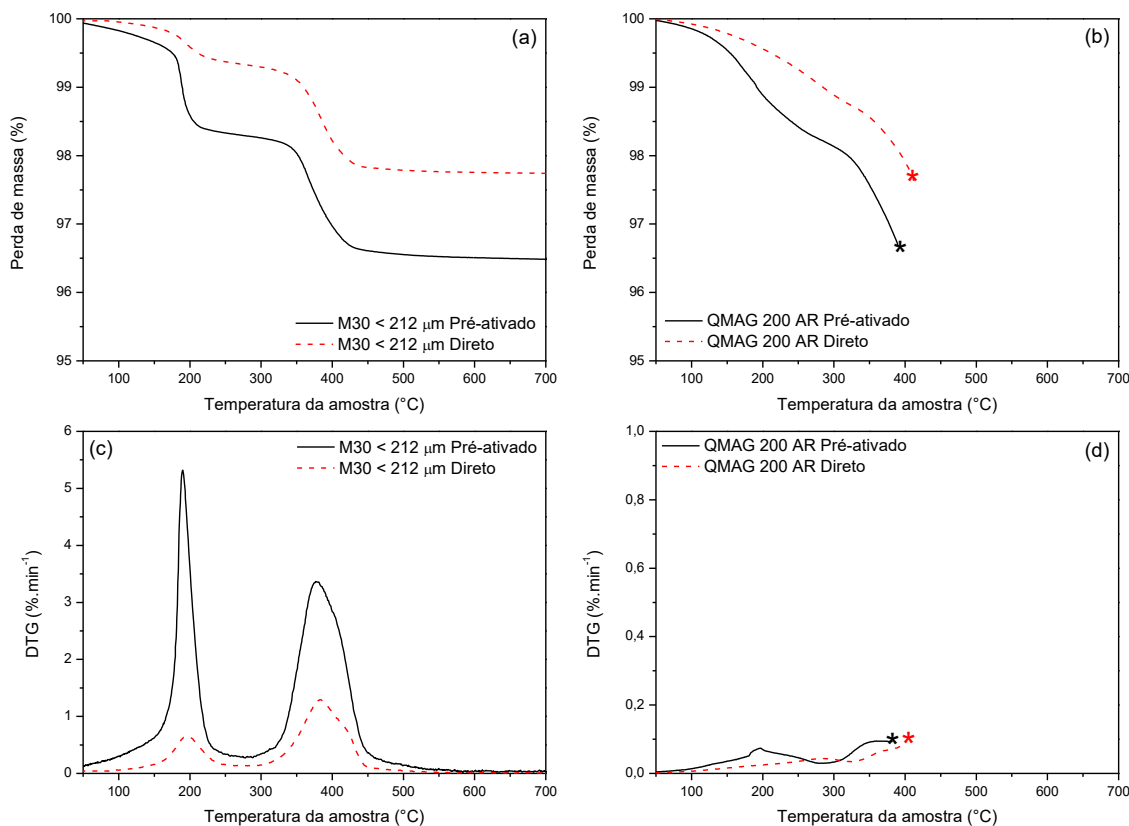


Figura 4.10 Curvas de perda de massa (a) e (b) e taxas de perda de massa (c) e (d) de concretos curados a 50°C por 24 horas, contendo 6 %-p de sínter M30 < 212 μm ou QMAG 200 AR processados com a pré-ativação ou a adição direta de 0,2 %-p de ácido acético. Taxa de aquecimento: 5°C.min⁻¹. Asteriscos indicam a explosão da amostra.

Durante o aquecimento, ocorreu a explosão das amostras dos concretos contendo QMAG 200 AR e ácido acético, como indicado por asteriscos na Figura 4.10 (b). Estes eventos, próximos de 400°C, são relacionados à hidratação da magnésia cáustica QMAG 200 AR com o ácido acético, que resultou na elevada formação de brucita. Quando as amostras alcançaram a temperatura de decomposição deste hidróxido, a pressão exercida pelo vapor d'água liberado na reação resultou na explosão das mesmas.

Semelhante à amostra do concreto com M30 < 212 μm pré-ativado, a amostra com QMAG 200 AR também pré-ativado apresentou maior perda de massa na faixa de 200°C [Figura 4.10 (d)], relacionada à saída de água livre. Considerando que a mesma quantidade de água foi utilizada no processamento dos concretos com MgO pré-ativado ou não, provavelmente as variações verificadas na faixa de 200°C estejam associadas à perda de massa durante a cura, devido à transpiração das amostras.

O processo de pré-ativação favoreceu a hidratação, e, como verificado nas curvas de módulo elástico (Figura 4.9), permitiram que os danos associados ao crescimento dos cristais fossem minimizados. Desta forma, alterações no processamento dos concretos foram realizadas para favorecer o controle do crescimento dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A partir desta etapa do trabalho, os concretos foram processados com MgO previamente ativado com o ácido carboxílico selecionado, e curados a 50°C, sem controle de umidade do ambiente de cura.

4.5 Uso de ácidos carboxílicos na ativação de sítios de nucleação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície de partículas de MgO

O ácido acético colaborou para o desenvolvimento da resistência mecânica dos concretos após a cura a 50°C. No entanto, ainda foram verificadas reduções no módulo elástico das amostras durante a secagem a 110°C, relacionadas ao crescimento dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Devido ao elevado grau de hidratação, também foi registrada a explosão de amostras quando estas foram expostas à temperatura de decomposição do hidróxido de magnésio. Para solucionar os problemas associados ao crescimento exacerbado dos cristais de brucita na matriz de concretos refratários, pode-se atuar limitando o crescimento destes. Uma estratégia é ativar numerosos sítios de hidratação, favorecendo assim a formação de muitos núcleos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ próximos uns dos outros. Como apontado pela literatura [50], outros ácidos

carboxílicos interagem com a superfície do MgO, podendo ativar sítios mais ou menos próximos entre si, modificando assim a cinética de hidratação do óxido de magnésio. Neste contexto, os ácidos fórmico (HCOOH) e propanoico (CH₃CH₂COOH) foram selecionados e estudados juntamente com as magnésias utilizadas neste trabalho. Ao selecionar estes ácidos, pode-se avaliar qual o efeito da densidade de sítios ativos no processo de formação de cristais de brucita, otimizando assim o processo de hidratação do MgO presente na matriz de concretos refratários.

A ação hidratante dos ácidos carboxílicos foi avaliada, inicialmente, por meio da caracterização de magnésias hidratadas em suspensões aquosas. Estas suspensões foram preparadas utilizando 100 mL de água ou da solução de ácido carboxílico, na qual 10 gramas de MgO foi dispersa e mantida sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente. A quantidade de ácido carboxílico utilizado foi definida em um estudo prévio, onde se determinou a concentração onde o grau de hidratação das magnésias fosse máximo. Foi definida a concentração das soluções de ácidos fórmico ou acético a 0,75 mol.L⁻¹, enquanto a solução de ácido propanoico apresentava concentração 1,00 mol.L⁻¹.

As suspensões aquosas obtidas foram mantidas a 50°C em uma estufa por diferentes tempos, dependendo da reatividade do MgO utilizado. Suspensões com QMAG 200 AR foram mantidas por apenas 30 minutos, enquanto aquelas com magnésia M30 foram mantidas a 50°C por 6 horas. Após este período de reação, as suspensões foram filtradas a vácuo e a fração sólida retida foi seca a 110°C por 24 horas.

A atuação dos ácidos carboxílicos na hidratação pôde ser caracterizada por meio da perda de massa das magnésias hidratadas, ilustradas na Figura 4.11. Observa-se, em todos os casos, uma acentuada perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 300°C e 450°C, que é associada à decomposição da brucita. Por meio das curvas de DSC, apresentadas na Figura 4.12, é possível verificar que tal perda de massa foi acompanhada de absorção de energia, em quantidades distintas entre as magnésias

caracterizadas. Os difratogramas de raios X, apresentados na Figura 4.13, confirmaram a presença de MgO e Mg(OH)₂ em todas as magnésias hidratadas.

No caso da magnésia QMAG 200AR, com o aumento do tamanho da molécula de ácido carboxílico utilizada, maior foi a perda de massa detectada [Figura 4.11(a)]. Isso sugere que a ativação de sítios mais esparsa, ocasionada pelo ácido propanoico, ofereceu maior liberdade de crescimento aos cristais de hidróxido formados. Desta forma, a quantidade de Mg(OH)₂ formada foi maior. Esta hipótese é confirmada pelas curvas de DSC e DRX, mostradas na Figura 4.12(a) e Figura 4.13(a), respectivamente. A reação de decomposição do Mg(OH)₂ é endotérmica [159] e, desta forma, a profundidade do vale endotérmico apresentado na faixa de temperatura de 300°C a 450°C é diretamente proporcional à quantidade de brucita contida na amostra avaliada. Pelas curvas de DSC [Figura 4.12(a)], verifica-se que a magnésia hidratada com ácido propanoico apresentou uma maior absorção de energia nesta faixa de temperatura, indicando que esta atingiu o maior grau de hidratação, seguido das magnésias hidratadas com, respectivamente, ácido acético, ácido fórmico e água.

Para as diferentes granulometrias do sínter M30, verificou-se que a maior perda de massa detectada ocorreu com os pós hidratados em soluções de ácido acético, como ilustrado na Figura 4.11(b-d). Nestas curvas, ainda é identificada uma inflexão, sugerindo que juntamente com a desidratação da brucita, outras transformações que envolvem a perda de massa ocorreram durante o aquecimento das magnésias hidratadas com ácidos carboxílicos. As curvas de DSC [Figura 4.12 (b-d)] destas magnésias apresentaram, após o pico endotérmico, um pico exotérmico, também indicando que outras transformações ocorrem na faixa de temperatura associada à de decomposição do hidróxido de magnésio.

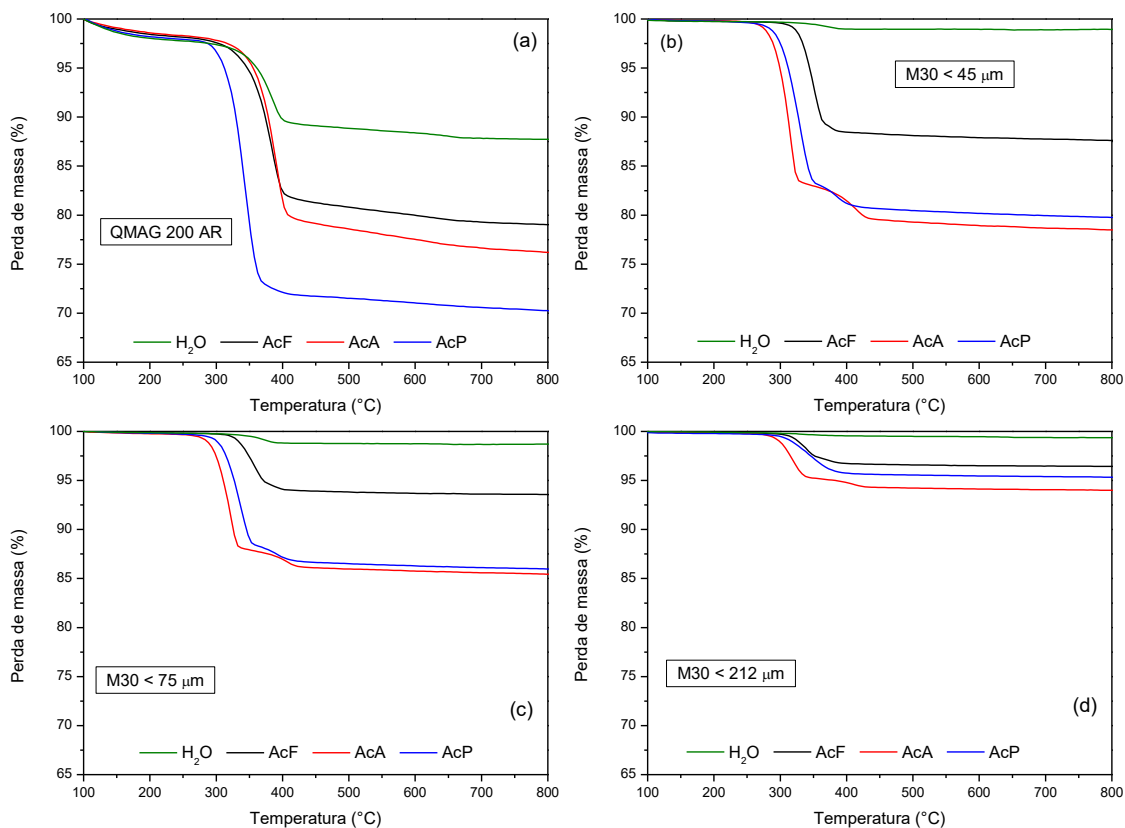


Figura 4.11 Perda de massa de (a) magnésia QMAG 200 AR, (b) M30 < 45 μm , (c) M30 < 75 μm e (d) M30 < 212 μm hidratadas em soluções aquosas contendo ácido fórmico (AcF, 0,75 mol.L⁻¹), acético (AcA 0,75 mol.L⁻¹) ou propanoico (AcP, 1,00 mol.L⁻¹).

Sabe-se que ácidos carboxílicos adsorvidos na superfície do MgO sofrem dessorção na faixa de temperatura compreendida entre 230°C e 530°C [128,129,160,161]. A reação de dessorção é endotérmica, mas as espécies dessorvidas podem, a seguir, reagir entre si e com vapor de água, em um processo exotérmico conhecido como *water-gas shift* [162,163]. A dessorção, seguida da reação das espécies dessorvidas, justificam a inflexão na curva de perda de massa e o pico exotérmico observado em algumas das magnésias. Estes fenômenos foram mais facilmente visualizados nas diferentes frações granulométricas da magnésia M30, uma vez que, nas magnésias QMAG 200

AR hidratadas, a sobreposição de picos endotérmicos e exotérmicos podem mascarar eventos de liberação de calor, devido à maior quantidade de brucita que se forma, e conseqüentemente, à maior absorção de energia térmica registrada.

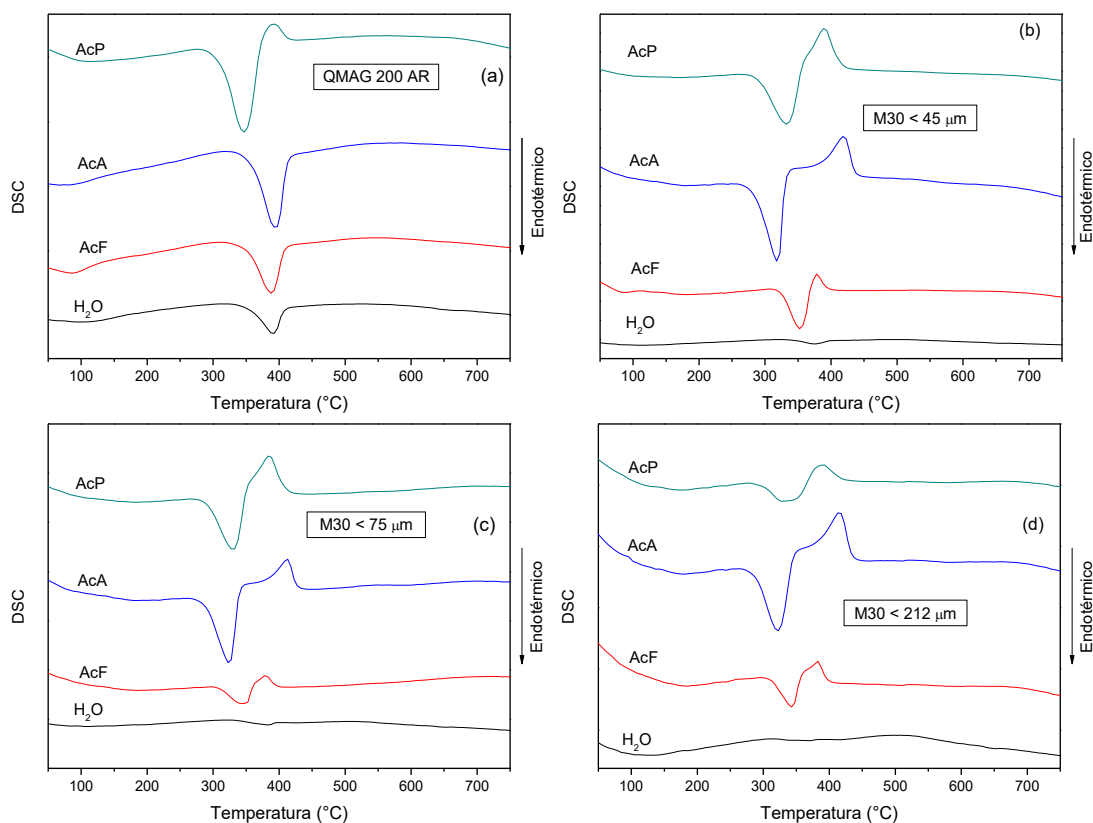


Figura 4.12 Curvas de DSC de (a) magnésia QMAG 200 AR, (b) M30 < 45 μm , (c) M30 < 75 μm e (d) M30 < 212 μm hidratadas em soluções aquosas contendo ácido fórmico (AcF, 0,75 mol.L⁻¹), acético (AcA 0,75 mol.L⁻¹) ou propanoico (AcP, 1,00 mol.L⁻¹).

Com base na discussão anterior, a perda de massa registrada entre 300°C e 450°C ocorre pela decomposição dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e também pela dessorção dos ácidos carboxílicos. Uma vez que a magnésia M30 possui uma menor quantidade de sítios favoráveis à nucleação por superfície, a

quantidade de ácidos carboxílicos adsorvidos é relativamente menor, quando comparada com a magnésia QMAG 200 AR.

A quantidade de moléculas do ácido carboxílicos que é adsorvida diminui com o seu tamanho, isto é, quando comparadas, mais moléculas de ácido fórmico tendem a se adsorver na superfície do MgO em relação às moléculas de ácido propanoico [50]. Adicionalmente, a constante logarítmica de acidez (pK_a^3) dos ácidos carboxílicos utilizados aumenta com o aumento do tamanho da molécula [164], sendo 3,75 para o ácido fórmico, 4,76 para o ácido acético e 4,87 para o ácido propanoico, respectivamente. Devido a estes fatores, a perda de massa das magnésias M30 hidratadas com ácido propanoico foi ligeiramente menor que aquelas hidratadas com ácido acético. Embora tenham maior massa molecular, menos unidades moleculares de ácido propanoico se adsorveram na superfície do MgO em relação às moléculas de ácido acético.

Com a dessorção das moléculas adsorvidas, a perda de massa das magnésias hidratadas com ácido acético é superior. Mesmo assim, quando os difratogramas de raios X das magnésia M30 são comparados [Figura 4.13(b-d)], as magnésias hidratadas com ácido propanoico apresentam picos de difração correspondentes à brucita mais intensos, indicando a maior quantidade do hidróxido que se formou nestas magnésias.

Por fim, o efeito da granulometria na hidratação do MgO pôde ser observado. Magnésias mais finas apresentaram maior perda de massa [Figura 4.11(b-d)] e picos de difração do $Mg(OH)_2$ de maior intensidade [Figura 4.13 (b-d)]. Como já discutido por Cahn [75], cristais menores apresentam uma menor concentração de sítios favoráveis à nucleação por superfície, o que confere aos núcleos eventualmente formados uma maior liberdade de crescimento, que é refletida na maior quantidade do produto que se forma, e também no maior tamanho dos cristais.

³ A constante logarítmica de acidez pK_a se aplica a ácidos fracos, e é definida como o cologaritmo da constante de acidez K_a , isto é, $pK_a = -\log K_a$. Quanto maior o pK_a (ou quanto menor o K_a), mais fraco é o ácido em questão.

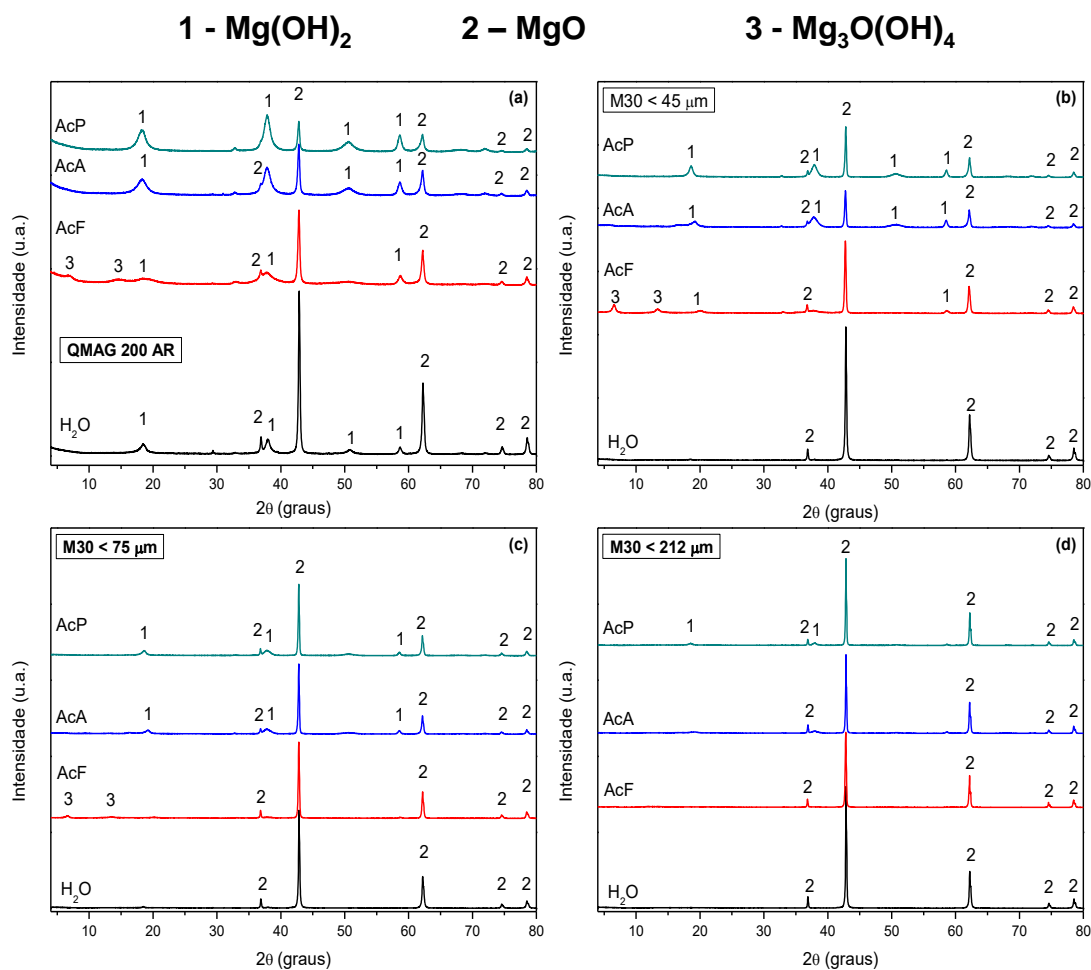


Figura 4.13 Difractogramas de DRX de (a) magnésia QMAG 200 AR, (b) M30 < 45 μm , (c) M30 < 75 μm e (d) M30 < 212 μm hidratadas em soluções aquosas contendo ácido fórmico (AcF, 0,75 mol.L⁻¹), acético (AcA 0,75 mol.L⁻¹) ou propanoico (AcP, 1,00 mol.L⁻¹).

Nas magnésias hidratadas com ácido fórmico, uma terceira fase foi identificada. Com fórmula estequiométrica Mg₃O(OH)₄, este hidróxi-óxido de magnésio trata-se de uma fase intermediária, de estrutura lamelar formada por camadas de MgO e Mg(OH)₂ [165,166]. Como o ácido fórmico ativou uma maior quantidade de sítios próximos, provavelmente os núcleos formados cresceram pouco, restando esta estrutura de transição entre o óxido de magnésio e a brucita.

Por meio das micrografias das magnésias QMAG 200 AR e M30 < 212 μm hidratadas, mostradas na Figura 4.14 e na Figura 4.15, é possível verificar o efeito dos ácidos carboxílicos na morfologia, distribuição e tamanho dos cristais de brucita na superfície das partículas de MgO.

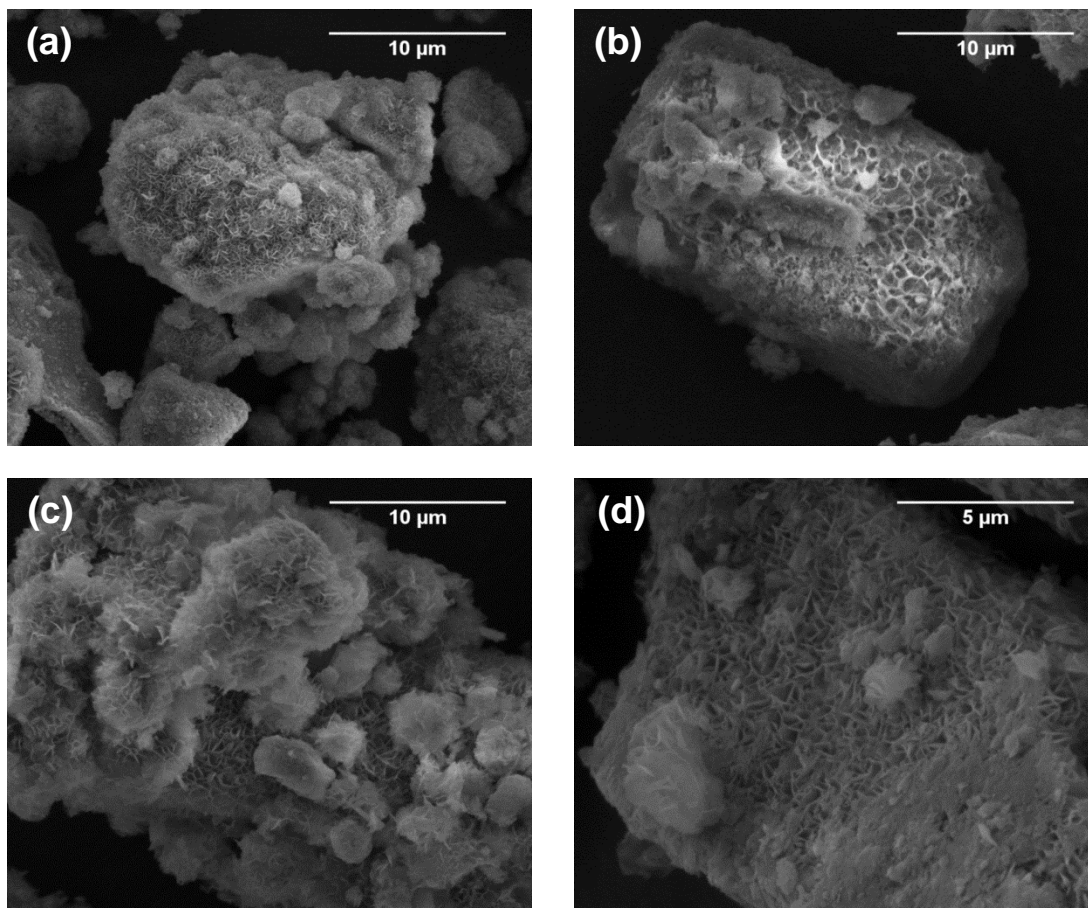


Figura 4.14 Imagens de MEV de partículas de QMAG 200 AR hidratadas com (a) água, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético ou (d) ácido propanoico.

Devido à elevada densidade de sítios de nucleação na superfície, todas as partículas de QMAG 200 AR apresentaram-se cobertas com cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. No entanto, o tamanho e a forma destes cristais variaram. As principais alterações foram vistas nas partículas hidratadas com ácido fórmico [Figura 4.14(b)], onde os cristais do hidróxido, quando observados em visão

panorâmica, formaram uma malha similar a favos de mel. Com ácido acético [Figura 4.14(c)] e propanoico [Figura 4.14(d)], a morfologia se manteve similar àquela das partículas que foram hidratadas somente com água [Figura 4.14(a)], mas o tamanho dos cristais formados foi maior para as magnésias hidratadas com os ácidos carboxílicos.

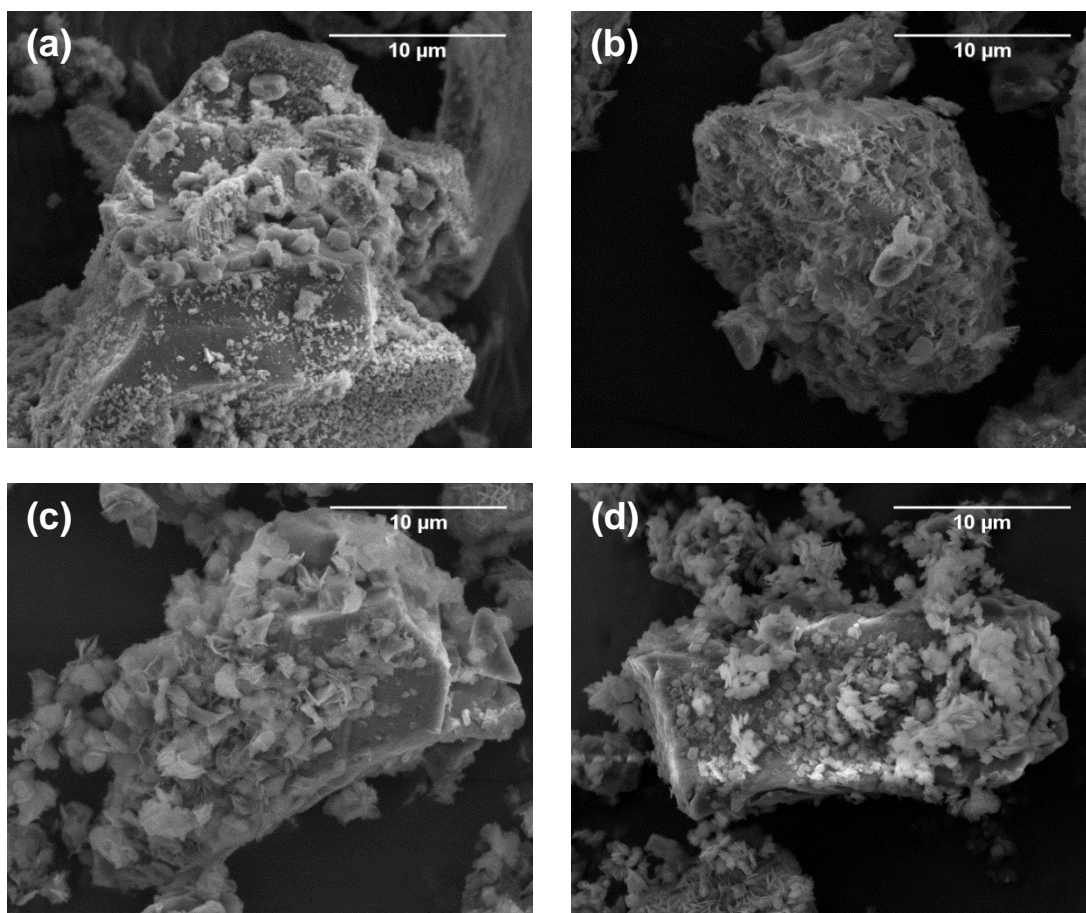


Figura 4.15 Imagens de MEV de partículas do sínter M30 < 212 µm hidratadas com (a) água, (b) ácido fórmico, (c) ácido acético ou (d) ácido propanoico.

As partículas de M30 < 212 µm hidratadas com ácido fórmico [Figura 4.15 (b)] apresentaram uma maior cobertura da superfície com os hidróxidos formados. Nas demais condições, os cristais de $Mg(OH)_2$ se formaram em apenas parte da superfície. Devido à quantidade de sítios de nucleação

ativados, com o aumento do tamanho da molécula de ácido carboxílico utilizada, a densidade de cristais de brucita na superfície tornou-se menor e o tamanho dos cristais aumentou. Adicionalmente, as partículas hidratadas com os ácidos carboxílicos [Figura 4.15 (c-d)] apresentaram-se mais cobertas com cristais de brucita e estes cristais apresentam morfologia lamelar, distinta dos cristais formados nas partículas hidratadas com apenas água.

Com os resultados obtidos por meio das técnicas de TG, DSC, DRX e MEV, foi possível verificar a ação dos ácidos fórmico, acético e propanoico no processo de ativação de sítios de nucleação de $Mg(OH)_2$ na superfície de magnésias distintas. Estes ácidos atuaram como aditivos hidratantes, sendo que o crescimento dos cristais de brucita foi favorecido quando ácidos carboxílicos com maiores tamanhos de molécula foram utilizados. A ação destes ácidos nos concretos refratários formulados é apresentada na próxima seção.

4.6 Utilização dos ácidos fórmico, acético e propanoico em concretos refratários contendo magnésia

Foi observado que o tamanho do ácido carboxílico modificou a ativação de sítios de hidratação, conseqüentemente alterando a formação dos cristais de brucita na superfície dos cristais de MgO . Para verificar o efeito destes ácidos carboxílicos quando adicionados nos concretos refratários, foram preparadas amostras contendo 6 %-p de magnésia e um dos ácidos carboxílicos em quantidade equivalente, em moles, a 0,2 %-p de ácido acético. A rota de processamento dos concretos compreendeu a etapa de pré-ativação dos sítios no MgO , a partir da dispersão das magnésias na solução formada pela fração de água e ácido carboxílico definidos. A suspensão aquosa obtida foi então adicionada à fração de sólidos, sob agitação, em um reômetro para processamento de concretos refratários. Após a mistura, corpos de prova foram

moldados sob vibração. Estes foram curados a 50°C por 24 horas e, a seguir, secos por mais 24 horas a 110°C.

A resistência mecânica e porosidade aparente dos concretos após a cura a 50°C por 24 horas são mostradas na Figura 4.16 (a) e (b), respectivamente. É visto que a resistência mecânica dos concretos contendo ácido acético foi superior à dos demais. Concretos com ácido fórmico atingiram, após a cura, os menores valores de resistência mecânica, seguidos pelos concretos com ácido propanoico. Para todos os casos, juntamente com a maior resistência mecânica atingida quando o ácido acético foi utilizado, também se verificou os menores valores de porosidade aparente. Tais resultados sugerem que, durante a cura, os concretos com ácido acético apresentaram maior preenchimento dos poros pelos cristais de brucita formados.

Quando ácido propanoico foi utilizado, foi constatado o aumento da porosidade aparente e redução da resistência mecânica dos concretos curados a 50°C por 24 horas, quando comparados com as composições preparadas com ácido acético. Como constatado, o ácido propanoico ativa os sítios de nucleação de forma mais esparsa, o que confere aos cristais de brucita maior liberdade de crescimento. Possivelmente, o maior crescimento destes cristais na etapa de cura ocasionou o trincamento da microestrutura, reduzindo a resistência mecânica e aumentando a porosidade aparente.

Como apresentada na seção 4.3, a etapa de secagem a 110°C por 24 horas é crítica para concretos contendo MgO na matriz. Nesta situação, o vapor d'água gerado catalisa a hidratação das magnésias, favorecendo o crescimento dos cristais já formados. O efeito deste crescimento pode ser avaliado por meio da evolução do módulo elástico dos concretos durante a etapa de secagem, ilustrada na Figura 4.17.

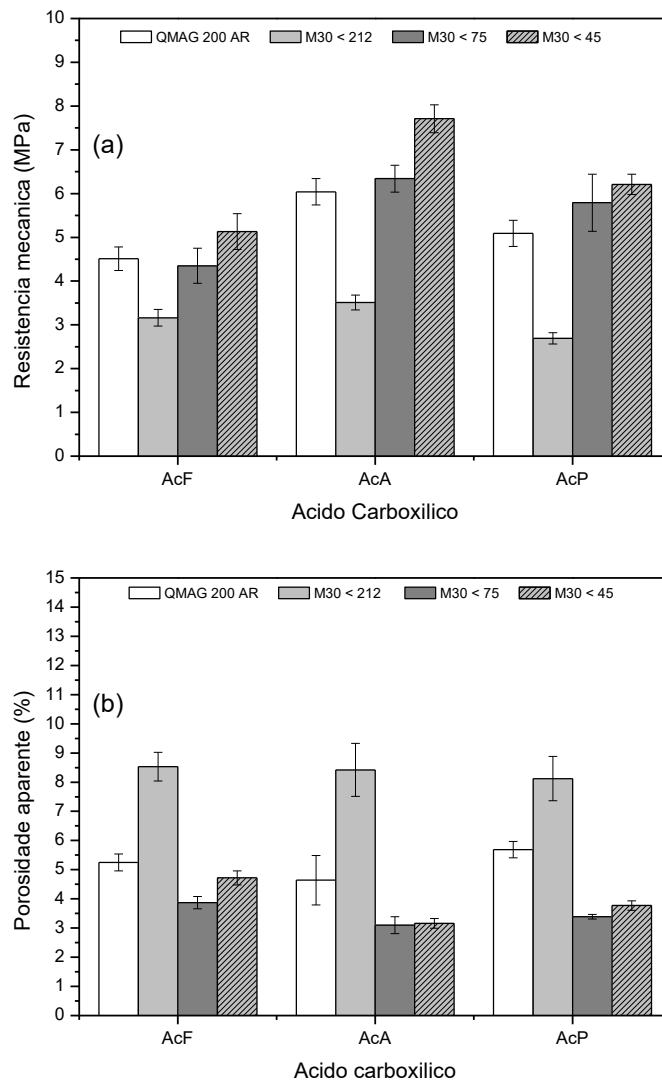


Figura 4.16 Resultados de (a) resistência mecânica (flexão 3 pontos) e (b) porosidade aparente dos concretos contendo 6%-p de QMAG 200 AR, M30 < 45 μm , M30 < 75 μm ou M30 < 212 μm e 0,18 %-p de ácido fórmico (AcF), 0,20 %-p de ácido acético ou 0,24 %-p de ácido propanoico após a cura a 50°C por 24 horas.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 4.17, para todas as composições verificou-se, inicialmente, uma queda no valor de E, associada à eliminação de água livre dos poros mais externos. A seguir, houve a elevação

de E, associada ao crescimento dos cristais de brucita. Durante o crescimento, tais cristais inicialmente preenchem poros na microestrutura. Concretos contendo ácido propanoico ou ácido acético e sínter M30 ou QMAG 200AR apresentaram a seguir uma queda no valor de E, que foi mais acentuada nas amostras contendo ácido propanoico e frações mais finas da magnésia M30. Esta queda é relacionada ao contínuo crescimento dos cristais de brucita em taxas elevadas. Após preencher os poros, estes cristais passam a tensionar a microestrutura, resultando na geração de trincas e na consequente queda de E. Como as frações mais finas da magnésia M30 possuíam menor quantidade de sítios de nucleação, os cristais de $Mg(OH)_2$ formados nestas granulometrias apresentaram grande liberdade para crescimento, conduzindo ao maior dano durante a secagem.

Com o ácido fórmico, os concretos com as frações mais finas da magnésia M30 tiveram os menores danos decorrente do crescimento dos cristais. Este dano foi eliminado quando o ácido fórmico foi utilizado em concretos com M30 < 212 μm ou QMAG 200AR. Uma vez que estas magnésias possuem elevada quantidade de sítios favoráveis à nucleação presentes na superfície, os cristais de brucita formados cresceram de forma mais controlada, preenchendo adequadamente os poros, sem gerar trincas.

Por meio das medidas de E apresentadas na Figura 4.17, foi possível identificar as magnésias e o ácido carboxílico mais promissores para desenvolvimento do sistema ligante formado por MgO. São desejáveis a associação das magnésias QMAG 200 AR ou M30 < 212 μm com ácido fórmico. Com estes sistemas, foi possível atingir um maior controle do crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$ durante as etapas de cura e secagem. Consequentemente, amostras com dimensões ainda pequenas (150 mm x 25 mm x 25 mm) foram obtidas sem quaisquer danos estruturais devido à hidratação do MgO. Por isso, a partir deste ponto, o estudo avança na caracterização dos dois sistemas apontados como promissores.

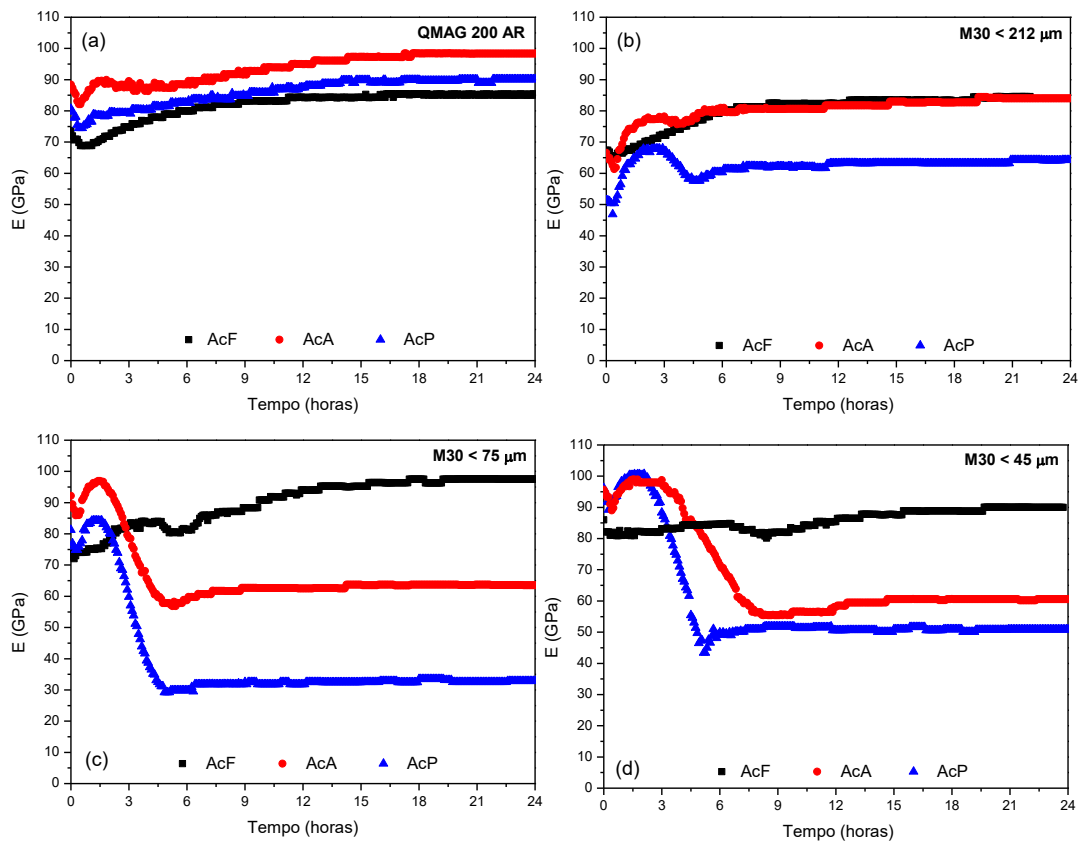


Figura 4.17 Evolução do módulo elástico durante a secagem a 110°C por 24 horas dos concretos com 6 %-p de QMAG 200 AR (a), $M30 < 212 \mu\text{m}$ (b), $M30 < 75 \mu\text{m}$ (c) ou $M30 < 45 \mu\text{m}$ (d) e 0,18 %-p de ácido fórmico (AcF), 0,20 %-p de ácido acético (AcA) ou 0,24 %-p de ácido propanoico (AcP). As amostras foram previamente curadas a 50°C por 24 horas.

A perda de massa dos concretos com QMAG 200 AR ou $M30 < 212 \mu\text{m}$ com 0,18 %-p de ácido fórmico, curadas a 50°C por 24 horas ou secas a 110°C por 24 horas podem ser visualizadas na Figura 4.18.

Concretos apenas curados contendo QMAG 200 AR e ácido fórmico [Figura 4.18 (a)] apresentaram maior perda de massa em comparação ao concreto contendo $M30 < 212 \mu\text{m}$, devido à maior quantidade de brucita formada naquela composição. Após a secagem a 110°C por 24 horas,

verificou-se a explosão da amostra do concreto com a magnésia cáustica quando esta atingiu uma temperatura na faixa compreendida entre 300°C e 500°C [Figura 4.18(b)].

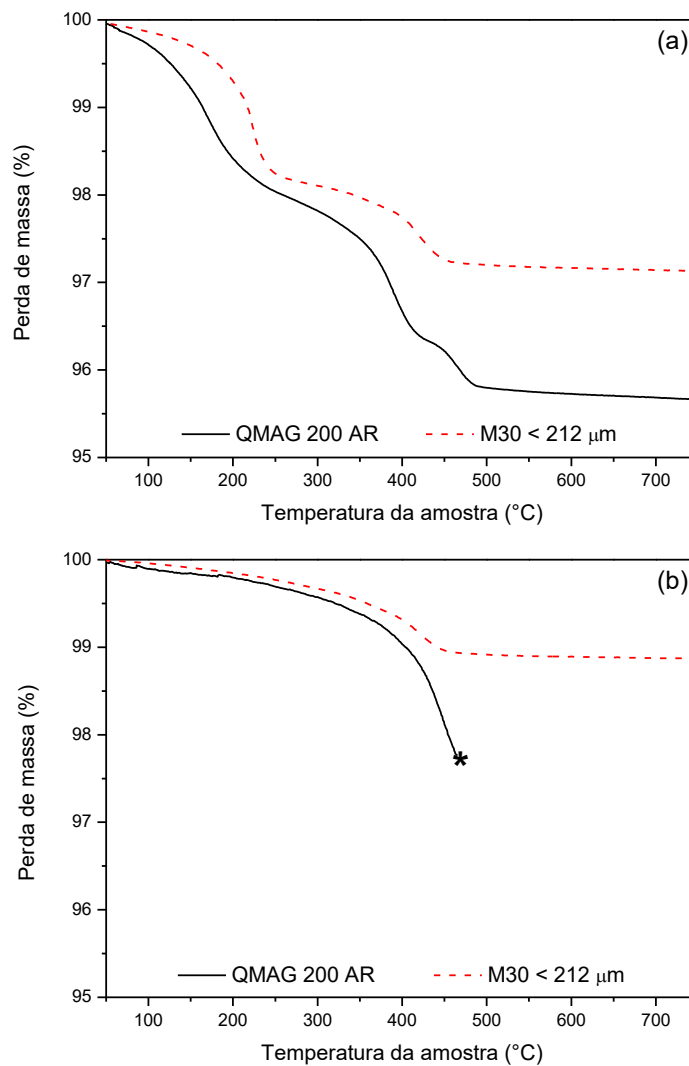


Figura 4.18 Perda de massa, registrada durante aquecimento à taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de concretos com 0,18 %-p de ácido fórmico e 6 %-p de QMAG 200 AR ou M30 < 212 μm após (a) cura a 50°C por 24 horas ou (b) secagem a 110°C por 24 horas.

Devido ao maior grau de hidratação, durante a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e dessorção dos carboxilatos, houve a retenção de grande quantidade de vapor d'água e produtos da dessorção nos poros, desenvolvendo assim uma pressão interna elevada, conduzindo à explosão da amostra. O ocorrido chama atenção para a possibilidade de explosão de amostras que sejam submetidas a taxas de aquecimento maiores. Por isso, este fenômeno é investigado na seção 4.10.

Concretos com $\text{M30} < 212 \mu\text{m}$ não explodiram após cura e também após secagem, como verificado na Figura 4.18 (a) e (b), respectivamente. Estas amostras apresentaram menores perdas de massa quando comparadas com aquelas preparadas com QMAG 200 AR. O uso da magnésia $\text{M30} < 212 \mu\text{m}$ favoreceu a obtenção de concretos com menor grau de hidratação, o que diminuiu a tendência à explosão devido à decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e dessorção dos carboxilatos.

Com este conjunto de resultados, é observado que o primeiro ciclo de aquecimento de concretos contendo MgO também é uma etapa crítica, por envolver a decomposição de hidratos e eliminação de vapores em uma curta faixa de temperatura. Devido ao melhor comportamento durante aquecimento dos concretos com magnésia $\text{M30} < 212 \mu\text{m}$, aqueles contendo esta magnésia e ácido fórmico foram otimizados. Os resultados são apresentados a seguir.

4.7 Otimização da quantidade de ácido fórmico utilizada para controlar o crescimento dos cristais de brucita

Após a seleção da magnésia mais promissora ($\text{M30} < 212 \mu\text{m}$), o teor de ácido fórmico foi otimizado, com o objetivo de se obter uma maior quantidade de sítios ativos. Desta maneira, seria favorecido o maior controle do crescimento dos cristais durante as etapas de cura e secagem do concreto. Novos concretos foram preparados, com teores de ácido fórmico de 0,00%-p, 0,18%-p, 0,27%-p, 0,34%-p, 0,51%-p e 0,68%-p. Foram avaliadas a resistência

mecânica à flexão em 3 pontos e porosidade aparente destes concretos após a cura a 50°C por 24 horas e secagem por a 110°C por 24 horas.

Os resultados de resistência mecânica e porosidade aparente, ilustrados na Figura 4.19, apontam que houve o aumento da resistência mecânica da composição com 0,0%-p de ácido fórmico até a composição com 0,34%-p deste aditivo.

A composição com 0,34 %-p de ácido fórmico atingiu também o menor valor de porosidade aparente. Quando o teor do ácido carboxílico foi aumentado além de 0,34 %-p, houve a redução da tensão de fratura, possivelmente devido à saturação dos sítios de nucleação. Nesta situação, a quantidade de núcleos próximos pode ter sido muito elevada, e os cristais formados limitaram o crescimento uns aos outros. Como consequência, houve um menor preenchimento dos poros, e o desenvolvimento da resistência mecânica foi prejudicado.

Devido à sua maior resistência mecânica e menor porosidade aparente, o concreto com 0,34%-p de ácido fórmico se mostrou promissor para estudos adicionais. O seu comportamento durante o primeiro ciclo de aquecimento foi avaliado por meio da termogravimetria, em corpos de prova curados a 50°C por 24 horas ou curados e secos a 110°C por 24 horas. Como observado na Figura 4.20 (a) e (c), após a cura a 50°C/24h e também após a secagem a 110°C/24h, o concreto com 0,34%-p de ácido fórmico apresentou perda de massa superior à do concreto de referência, com 0,18 %-p do ácido carboxílico.

Como indicam os picos observados ao redor de 350°C na curva de taxa de perda de massa, após a cura, a quantidade de brucita formada no concreto com 0,34 %-p de ácido fórmico foi superior à registrada na composição com 0,18%-p do ácido.

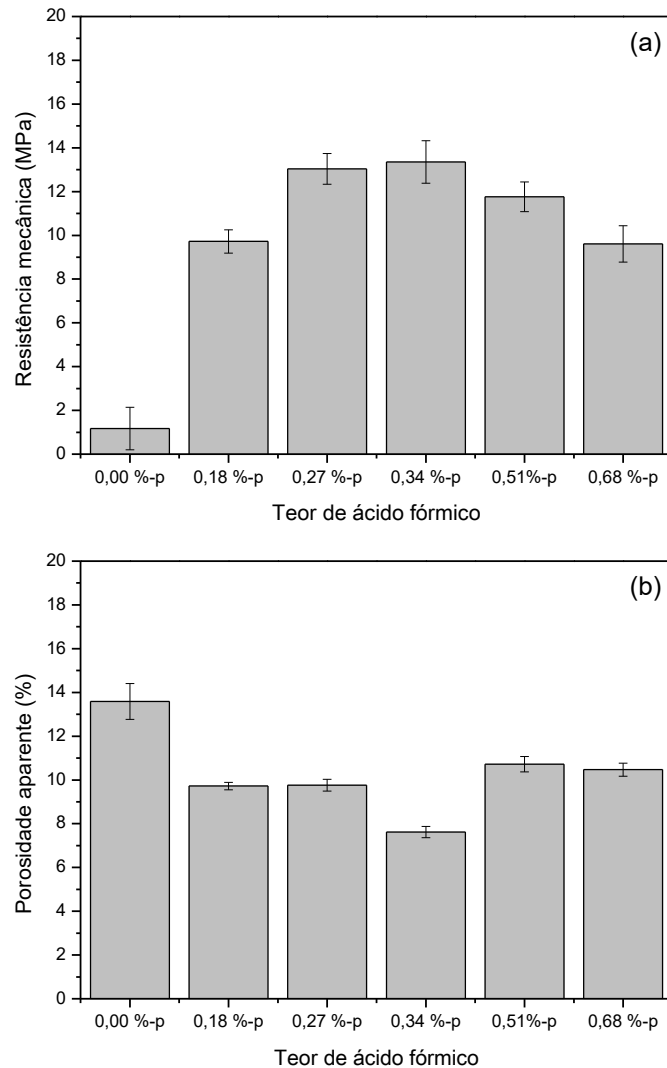


Figura 4.19 (a) Resistência mecânica à flexão em 3 pontos e (b) porosidade aparente amostras de concreto com 6%-p de M30 < 212 μm e diferentes quantidades de ácido fórmico, após secagem a 110°C por 24 horas.

Próximo a 430°C, uma nova perda de massa foi identificada em todos os concretos avaliados, devido à dessorção dos carboxilatos adsorvidos na superfície das partículas de MgO. Embora este pico tenha sido mais intenso para o concreto com 0,18 %-p de ácido fórmico após a cura a 50°C/24h [Figura 4.20(c)], os valores se inverteram depois da secagem das amostras a 110°C/24h [Figura 4.20(d)]. Nesta etapa, o concreto com 0,34%-p de ácido

fórmico apresentou taxas maiores de perda de massa, sugerindo que uma maior quantidade de moléculas de ácido fórmico foi adsorvida, aumentando a densidade de sítios ativos. Tais resultados apontam que o incremento de ácido fórmico resultou na maior hidratação da magnésia presente nos concretos, por meio da ativação de mais sítios.

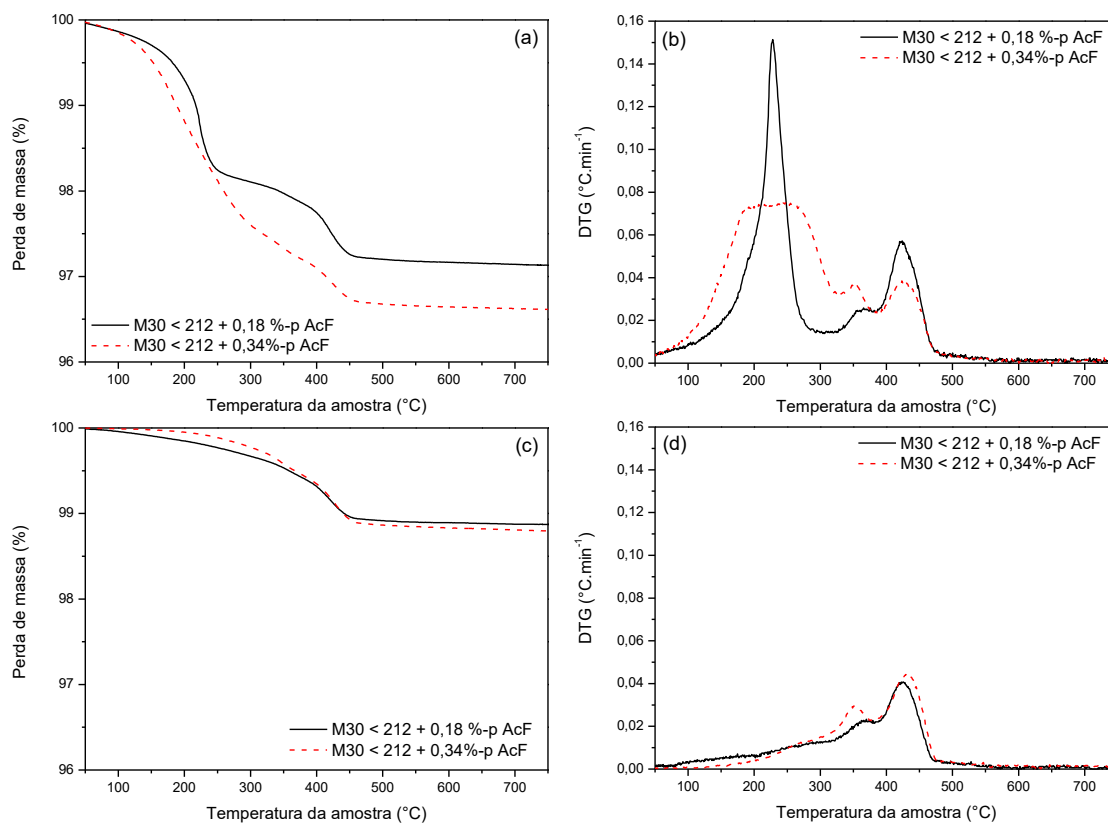


Figura 4.20 Perda de massa e taxa de secagem dos concretos com 6%-p de M30 < 212 μm e 0,18 %-p ou 0,34 %-p de ácido fórmico após (a,b) cura a 50°C por 24h e (c,d) secagem a 110°C por 24h. Taxa de aquecimento utilizada: 5°C.min⁻¹.

A micrografia obtida por MEV da superfície de fratura de uma amostra seca de dimensão 150 mm x 25 mm x 25 mm do concreto com 0,34%-p de ácido fórmico, é mostrada na Figura 4.21. É possível observar a microestrutura do concreto, onde foram visualizados cristais de brucita. Tais cristais formaram uma rede, interligando partículas próximas e preenchendo parte dos interstícios

da microestrutura. Como consequência, houve a elevação da resistência mecânica do material.

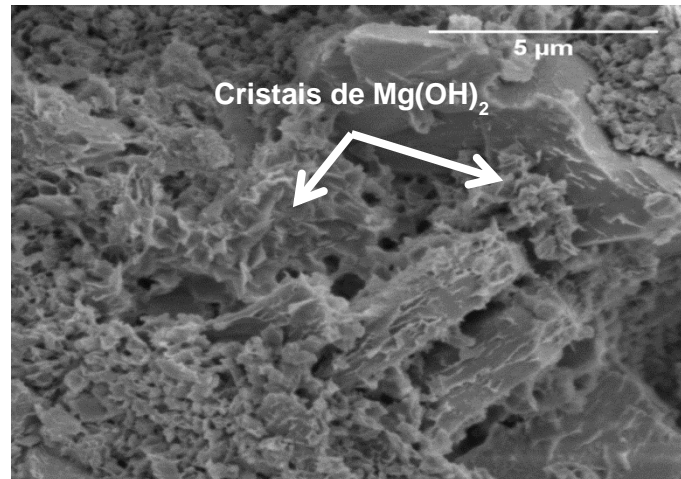


Figura 4.21 Imagem de MEV da superfície de fratura do concreto com 6 %-p de M30 < 212 μm e 0,34 %-p de ácido fórmico, após secagem a 110°C por 24 horas.

4.8 O efeito do volume do corpo no trincamento de concretos com MgO e ácido fórmico

Sabe-se o volume de um concreto refratário contendo MgO pode modificar a cinética de hidratação deste óxido [167,168]. Com o aumento do volume, o vapor de água formado no interior dos poros tende a ficar mais tempo em contato com as partículas de MgO antes de serem eliminadas ao meio. Devido ao maior contato, favorece-se o crescimento dos cristais de brucita, aumentando a possibilidade de que os concretos trinquem. Este efeito pode ser eliminado, caso sejam formados muitos núcleos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ próximos entre si.

O efeito do volume foi caracterizado para os concretos contendo 0,18%-p e 0,34%-p de ácido fórmico. Blocos com dimensão aproximada de 230 mm x

114 mm x 50 mm (aproximadamente 14 vezes o volume das barras utilizadas nos ensaios de resistência mecânica neste trabalho) foram moldados, curados a 50°C por 24 horas e a seguir, secos a 110°C por 24 horas. Posteriormente, estes corpos foram inspecionados visualmente, buscando identificar a formação de trincas na superfície, que indicam o crescimento excessivo dos cristais de $Mg(OH)_2$.

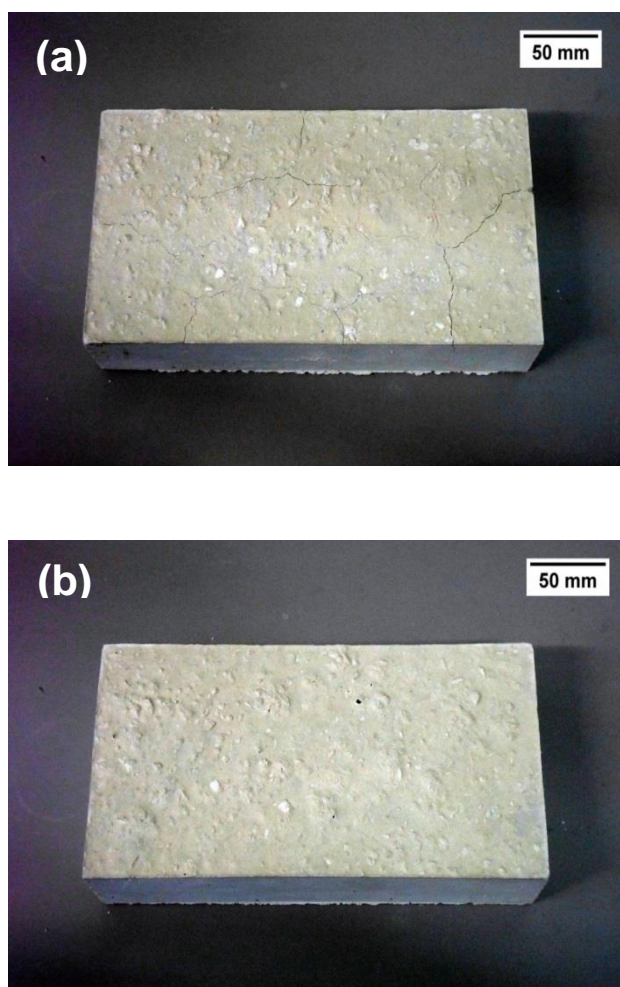


Figura 4.22 Imagens de blocos com dimensão 230 mm x 114 mm x 50 mm de concretos contendo (a) 0,18 %-p ou (b) 0,34 %-p de ácido fórmico. As amostras foram curadas a 50°C por 24 horas, e a seguir, secas a 110°C por 24 horas.

Como pode ser visto na Figura 4.22, o uso de 0,34%-p de ácido fórmico foi suficiente para evitar o trincamento de corpos com volume maior após a secagem. De forma contrária, quando 0,19%-p de ácido fórmico foi utilizado, o concreto apresentou a formação de trincas após a secagem. Possivelmente, no concreto com 0,34%-p de ácido fórmico, a densidade de núcleos de brucita na superfície foi elevada o suficiente para limitar a interação do vapor de água gerado na secagem com a superfície do MgO. Desta maneira, houve maior controle no crescimento dos cristais do hidróxido, evitando que o concreto trincasse devido à hidratação da magnésia.

Sendo assim, pode-se reduzir os efeitos do volume na formação de trincas nos corpos moldados por meio de ajustes na quantidade de ácido fórmico utilizado no processamento. Desta maneira, corpos de volumes maiores, próximos aos utilizados industrialmente, podem ser obtidos. No entanto, deve-se também considerar que adições exageradas de ácido fórmico podem reduzir o efeito ligante do MgO, como foi discutido na seção 4.7.

4.9 Uma solução para contornar o efeito da granulometria

Como já apresentado na seção 4.2, a cinética de nucleação e crescimento dos cristais de $Mg(OH)_2$ são dependentes do tamanho das partículas de MgO. Desta maneira, ao utilizar-se MgO como ligante em concretos refratários, deve-se dar especial atenção ao tamanho médio das partículas. Lotes industriais de MgO podem apresentar variações na fração granulométrica, devido à variabilidade natural dos processos de beneficiamento e moagem deste tipo de matéria-prima. Admitindo a possibilidade de variação na distribuição granulométrica dos lotes de MgO, uma possível solução para evitar o crescimento exagerado dos cristais de $Mg(OH)_2$ é aqui apresentada.

Os resultados apresentados na seção 4.2 mostraram que, com a redução do tamanho das partículas da magnésia M30, maiores foram os efeitos deletérios na resistência mecânica dos concretos. Isso se deu devido à menor

quantidade de sítios de nucleação presentes na superfície destas partículas. Devido a isso, núcleos de brucita eventualmente formados teriam maior liberdade de crescimento. Tal situação poderia ser evitada se, no sistema, fossem introduzidos mais sítios favoráveis à nucleação, oriundos de alguma magnésia mais reativa. Ocorreria assim um deslocamento do equilíbrio e a magnésia mais reativa reagiria rapidamente, consumindo parte da quantidade de água disponível, limitando assim a hidratação da magnésia menos reativa.

Para testar a hipótese apresentada no parágrafo anterior, foram preparados concretos com 6%-p de magnésia e 0,34%-p de ácido fórmico, processados com pré-ativação do MgO. Foram utilizadas as magnésias M30 < 45 μm , e dois lotes distintos da magnésia M30 < 212 μm , cujos diâmetros médios de partículas eram de 8,90 μm e 11,22 μm . Como magnésia mais reativa, foi utilizada a QMAG 200 AR, que foi adicionada em pequenas quantidades aos concretos. Composições contendo somente a magnésia M30 ou a mistura de M30 e QMAG 200 AR nas proporções 5,75:0,25 ou 5,50:0,50 (%-p:%-p) foram processadas, curadas a 50°C por 24 horas e secas a 110°C por 24 horas. A resistência mecânica e porosidade aparente foram medidas.

Na Figura 4.23 (a) e (b), podem ser observadas as variações na resistência mecânica e porosidade aparente, respectivamente, quando pequenas adições de QMAG 200 AR foram realizadas ao concreto com M30 < 45 μm . O concreto que continha somente sinter apresentou resistência mecânica média próxima a 5 MPa após a cura a 50°C por 24 horas. No entanto, após a secagem a 110°C por 24 horas, houve a formação de trincas no material. Quando 0,25%-p de M30 < 45 μm foi substituído por QMAG 200 AR, obteve-se resistência mecânica após cura a 50°C próxima àquela do concreto com 6%-p de M30 < 45 μm .

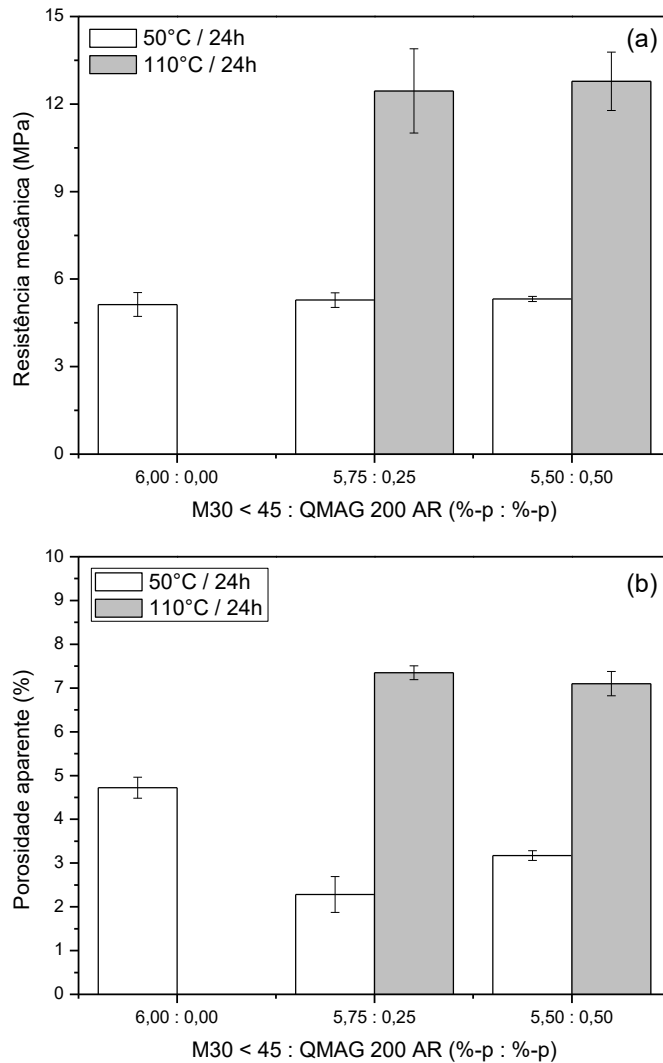


Figura 4.23 (a) Resistência mecânica à flexão 3 pontos e (b) porosidade aparente de concretos com 0,34%-p de ácido fórmico e 6%-p de M30 < 45 μm ou com substituição de 0,25%-p ou 0,50%-p pela magnésia QMAG 200 AR.

A composição que continha QMAG 200 AR foi seca a 110°C por 24 horas e não apresentou trincas. Os valores de resistência mecânica após cura e secagem se repetiram quando 0,50%-p da magnésia M30 foi substituída por QMAG 200 AR. Variações na porosidade aparente foram observadas nas amostras apenas curadas a 50°C por 24 horas, embora os valores se estabilizaram após a secagem a 110°C.

Quando concretos com 6%-p de uma das amostras da magnésia M30 < 212 μm foram avaliados, pequenas variações na resistência mecânica e na porosidade aparente foram observadas após cura a 50°C e após secagem a 110°C (Figura 4.24).

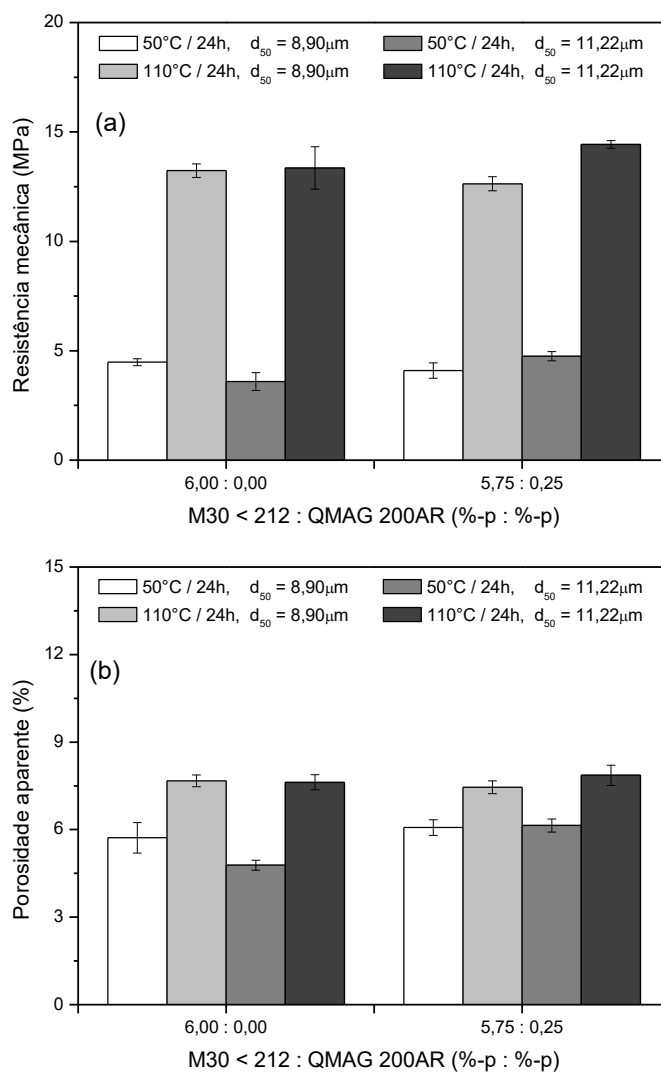


Figura 4.24 (a) Resistência mecânica à flexão 3 pontos e (b) porosidade aparente de concretos com 0,34%-p de ácido fórmico e 6%-p de um dos lotes de M30 < 212 μm ou com substituição de 0,25%-p pela magnésia QMAG 200 AR.

O concreto com M30 < 212 µm cujo d_{50} equivalia a 11,22 µm alcançou um menor valor de resistência mecânica após a cura a 50°C. No entanto, após a secagem, ambos os concretos apresentaram valores médios próximos, tanto de resistência mecânica quanto de porosidade aparente. Com a substituição de 0,25%-p da magnésia M30 por QMAG 200 AR, o concreto com M30 < 212 µm mais grosso ($d_{50} = 11,22 \mu\text{m}$) teve uma leve elevação na resistência mecânica, embora os valores ainda estivessem próximos.

Os resultados apontaram que é possível utilizar pequenas quantidades de QMAG 200 AR para compensar variações no tamanho de partículas das magnésias M30. Desta forma, concretos podem ser obtidos, sem que apresentem a formação de trincas durante a cura ou secagem. Adicionalmente, foi verificado que um certo nível de variação de d_{50} pode ser tolerado. Como foi observado quando dois lotes distintos de M30 < 212 µm foram avaliados, as variações na resistência mecânica e porosidade aparente foram pequenas.

4.10 Melhorando a resistência à explosão dos concretos por meio da formação *in situ* de fases com estrutura lamelar

Devido ao elevado grau de hidratação atingido, ao mecanismo de decomposição da brucita (que ocorre em apenas uma etapa) e à baixa permeabilidade da microestrutura obtida, quando os concretos são aquecidos a taxas elevadas, há grande probabilidade de que estes explodam, como foi apontado na seção 4.7. Esta tendência em concretos com MgO pode ser minimizada por meio do uso de fontes de sílica [6,27,167] ou de adições de fibras poliméricas, como fibras de polipropileno [7]. Ambas as soluções trazem consigo algum ônus. A sílica pode reagir com o MgO, gerando fases com baixa temperatura de fusão [6,9,107] enquanto as fibras tendem a elevar a porosidade aparente [7], e reduzir a fluidez dos concretos.

Neste trabalho, foi levantada a hipótese de que fases do tipo hidrotalcita, com fórmula geral $[\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2x+2y}](\text{CO}_3)_{y/2}.n\text{H}_2\text{O}$, possam atuar reduzindo a

tendência à explosão, favorecendo a formação de microestruturas mais permeáveis. Esta seria uma alternativa à sílica amorfa ou às fibras de polipropileno. Fases do tipo hidrotalcita possuem estrutura cristalina lamelar, formada por camadas compostas de $Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$, as quais são separadas por moléculas de água. Entre as lamelas dos hidróxidos alguns ânions ainda podem ser acomodados para neutralizar as cargas elétricas [169].

A literatura reporta que fases do tipo hidrotalcita apresentam decomposição térmica em etapas [170–174], sendo estas:

- a. Eliminação de água e CO_2 fisicamente adsorvidos (até $200^\circ C$);
- b. Eliminação de água interlamelar (entre $200^\circ C$ e $300^\circ C$);
- c. Decomposição das camadas formadas pelos hidróxidos (entre $300^\circ C$ e $400^\circ C$);
- d. Eliminação de gases formados pelos ânions interlamelares, no caso típico, CO_2 (ao redor de $400^\circ C$).

Caso fases do tipo hidrotalcita estejam presentes na matriz de concretos aluminosos com MgO , é possível que ocorra a formação de uma microestrutura mais porosa em temperaturas que antecedem aquela de decomposição do $Mg(OH)_2$. Portanto, a resistência à explosão destes materiais poderá ser otimizada, uma vez que os vapores de água e carboxilatos gerados serão mais facilmente eliminados do interior das amostras.

Considerando estes aspectos, nesta seção, inicialmente, foram caracterizadas as fases obtidas quando MgO e alumina hidratável foram hidratadas com ou sem a presença de ácido fórmico. A seguir, foram investigados os efeitos da formação *in situ* de fases do tipo hidrotalcita no perfil de secagem e nas propriedades mecânicas de concretos aluminosos contendo MgO na matriz, e preparados com ácido fórmico.

4.10.1 Suspensões aquosas com MgO e alumina hidratável

As fases resultantes da reação entre o MgO e Al₂O₃ em meio aquoso foram caracterizadas preliminarmente em misturas de QMAG 200 AR e a alumina hidratável Alphabond 300 (Almatis, Frankfurt, Alemanha), hidratadas em água ou solução de ácido fórmico, nas proporções mostradas na Tabela 4.4. As quantidades de QMAG 200 AR e Alphabond 300 utilizadas foram definidas de forma a obter as mesmas relações estequiométricas presentes na hidrotalcita, cuja fórmula é Mg₆Al₂(OH)₆(CO₃).4H₂O. O teor de ácido fórmico utilizado foi fixado em 0,25 mol, e o teor de água utilizado foi ajustado empiricamente, para que fossem obtidas pastas. O preparo envolveu, inicialmente, a adição do MgO à fração líquida, sob agitação, à temperatura ambiente. A seguir, foi adicionado o Alphabond à suspensão obtida. As pastas obtidas foram mantidas a 50°C por 24 horas, sendo a seguir moídas à mão, com auxílio do gral e pistilo. A fração sólida, após desagregada, foi então seca a 110°C por 24 horas.

Tabela 4.4 Composição das suspensões aquosas contendo MgO e alumina hidratável

Composição	QMAG 200AR	Alphabond 300	Água*	Ácido fórmico*
	%-p			
MgO-H₂O	100,00	0,00	60,00	0,00
MgO-AcF	100,00	0,00	60,00	7,52
MgO-AH-H₂O	75,00	25,00	60,00	0,00
MgO-AH-AcF	75,00	25,00	60,00	7,52

*A quantidade de água e ácido fórmico foram calculadas com referência à fração total de sólidos.

Os difratogramas de DRX dos pós hidratados (Figura 4.25) mostram que houve a formação de $Mg(OH)_2$ em todas as composições avaliadas. Adicionalmente, quando o ácido fórmico foi utilizado como ativador de sítios, identificou-se o hidróxi-óxido de magnésio, de fórmula $Mg_3O(OH)_4$. Esta fase é um composto de transição, com estrutura formada por camadas de brucita e MgO [165,166], observada após a desidratação parcial do $Mg(OH)_2$. No entanto, neste estudo a mesma foi identificada após a hidratação, e deve ter sido retida durante a conversão da estrutura do periclásio para a da brucita, devido à proximidade dos sítios de hidratação.

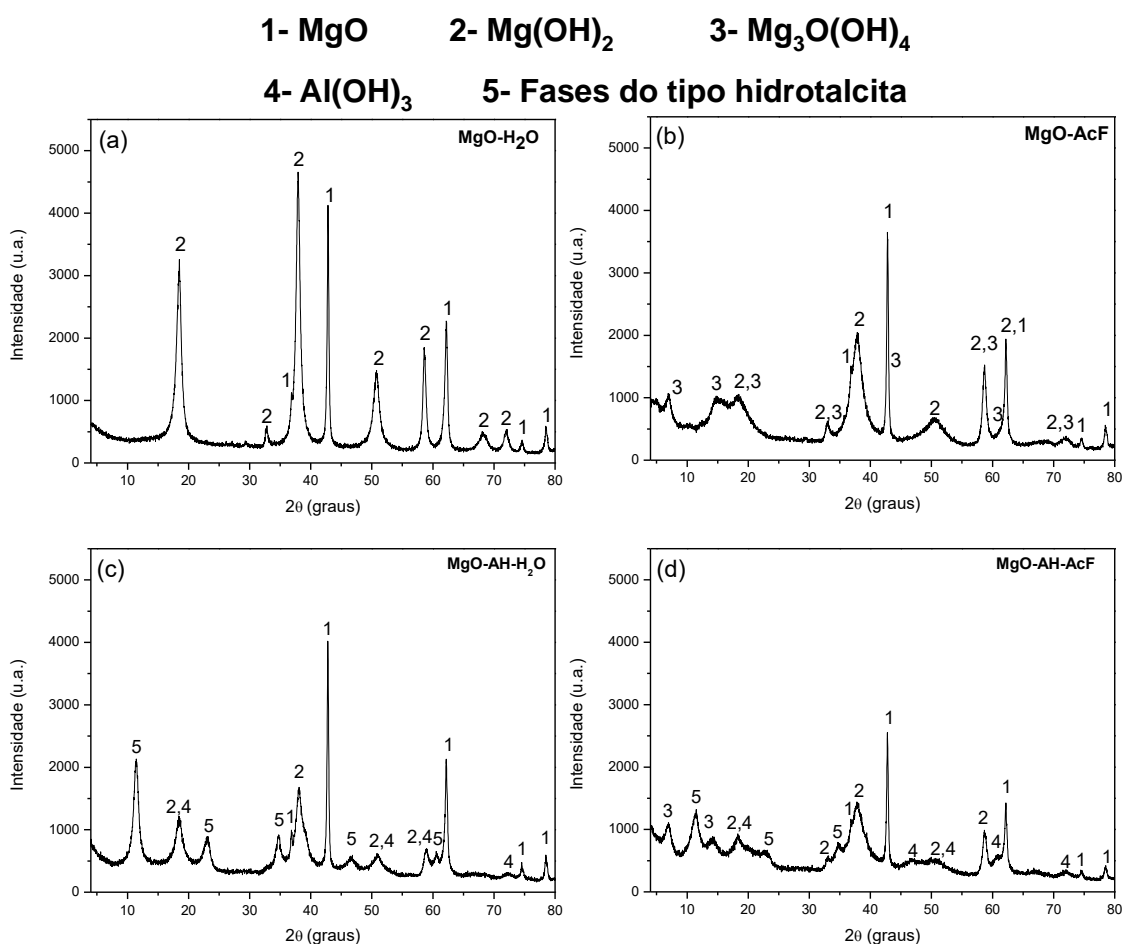


Figura 4.25 DRX dos pós secos a 110°C por 24 horas de QMAG 200 AR ou a mistura de QMAG 200 AR e Alphabond 300 hidratados, a 50°C durante 24 horas, respectivamente, em (a,c) água ou (b,d) ácido fórmico.

Diferentes fases com estrutura lamelar, cujos principais picos de difração são semelhantes, e com estequiometrias gerais $Mg_xAl_y(OH)_{2x+2y}(CO_3)_{y/2}.nH_2O$ ou $Mg_xAl_y(OH)_{2x+3y}.nH_2O$, foram identificadas nos sistemas compostos por MgO e alumina hidratável. Para fins de simplificação, estas fases são referenciadas como “fases do tipo hidrotalcita”. Seus picos de difração foram mais intensos nos pós hidratados somente com água, sugerindo que o ácido fórmico limitou a formação das mesmas.

Os gráficos de perda de massa e DSC são apresentados na Figura 4.26. Nas curvas obtidas para as composições com apenas MgO [Figura 4.26(a) e (b)], foram identificadas perdas de massa a 100°C, e entre 350°C e 400°C, devido à eliminação de água livre adsorvida, e à decomposição da brucita, respectivamente.

O efeito hidratante do ácido fórmico também pôde ser visto nas curvas de termogravimetria, pois: (i) os pós que reagiram com este aditivo apresentaram maior perda de massa ao fim do ensaio; (ii) houve a antecipação da decomposição do $Mg(OH)_2$, que pode estar associado ao menor tamanho dos cristais de brucita [159] obtidos pela reação com este ácido; (iii) identificou-se a presença da fase de transição, $Mg_3O(OH)_4$, que deve se decompor em menor temperatura.

Simultaneamente à eliminação do vapor d'água originado da decomposição da brucita, a dessorção dos carboxilatos adsorvidos na superfície do MgO [128,129,161,175] deve ocorrer com o aumento da temperatura até aproximadamente 400°C. Os gases gerados após esta etapa (dessorção) podem reagir entre si e com o vapor de água [128,129,161,176], por meio de transformações exotérmicas. Tais transformações foram registradas após o vale endotérmico, que é relacionado à decomposição da brucita, na curva de DSC [Figura 4.26(c)].

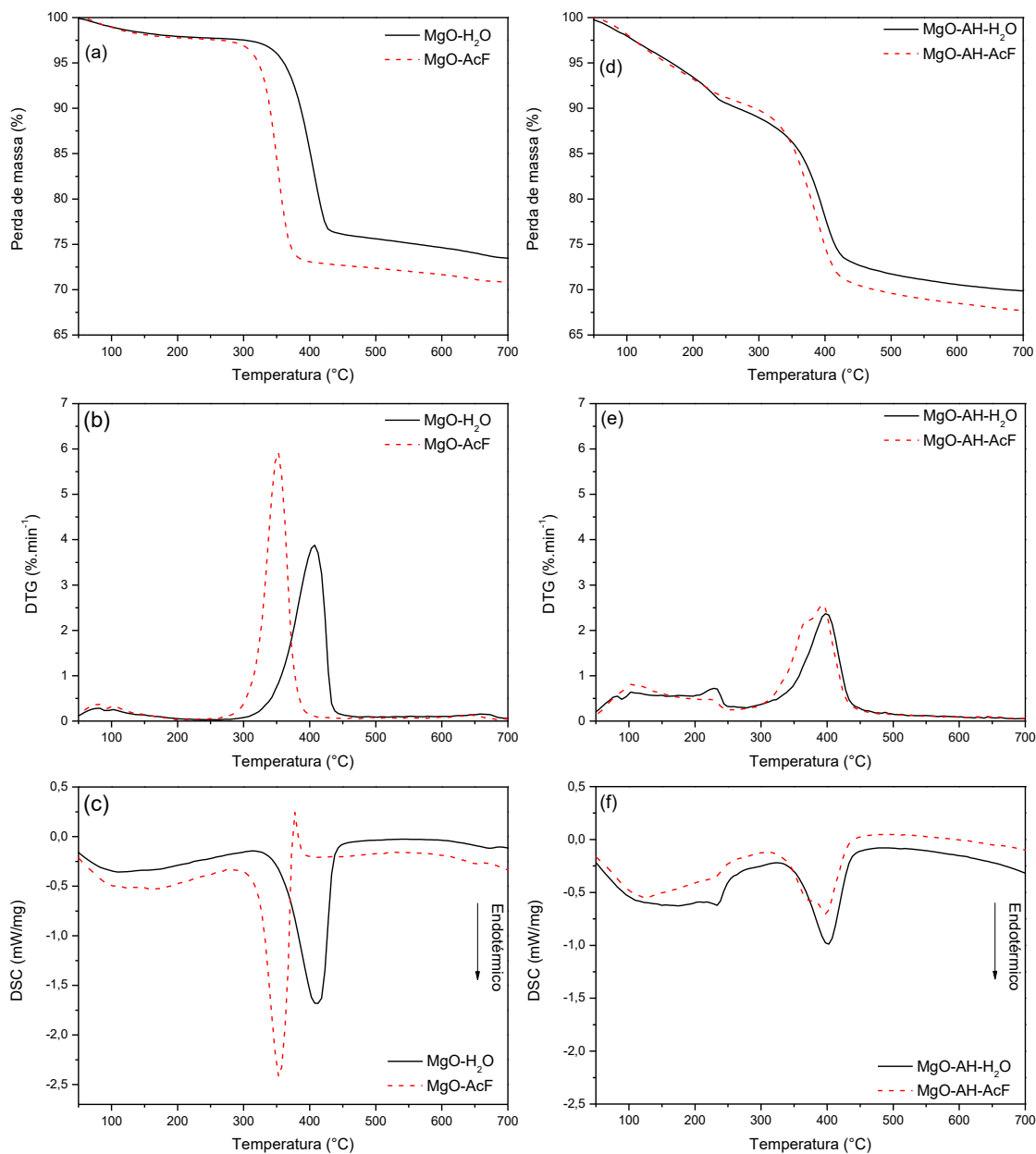


Figura 4.26 Curvas de perda de massa, DTG e DSC de pós secos a 110°C por 24 horas de, respectivamente, (a,b,c) QMAG 200 AR hidratado em água ou solução de ácido fórmico, e (d,e,f) QMAG 200 AR e Alphabond 300 hidratados em água ou ácido fórmico.

Nas composições com MgO e alumina hidratável, cujas curvas de perda de massa e DTG são mostradas na Figura 4.26(d) e (f), respectivamente, a presença de fases do tipo hidrotalcita alteraram o perfil das curvas de perda de massa. Tais amostras apresentaram variação de massa em uma faixa mais ampla de temperatura. Nestes sistemas, três etapas mais evidentes foram identificadas nas curvas de DTG. A primeira, compreendida entre 100°C e 200°C, é associada à perda de água fisicamente adsorvida. A seguir, identificou-se a 235°C um pico, relacionado à eliminação de água interlamelar presente nas fases do tipo hidrotalcita. Entre 350°C e 400°C ocorreu, por fim, a decomposição dos hidróxidos de magnésio e alumínio, além da dessorção dos carboxilatos.

O ácido fórmico limitou a formação de fases com água interlamelar, como verificado na curva de taxa de perda de massa a 235°C [Figura 4.26 (e)]. Devido à presença de maior quantidade de hidróxidos, o pico exotérmico característico das reações entre gases que dessorveram pode ter sido sobreposto, e não foi visualizado na curva de DSC da composição MgO-AH-AcF.

A micrografia de um aglomerado de partículas da composição MgO-AH-AcF é mostrada na Figura 4.27(a). Foram detectadas partículas com a superfície coberta por produtos de hidratação com morfologia semelhante. O mapeamento dos elementos, mostrado na Figura 4.27(b), revelou a presença de regiões ricas em Al ou Mg. Esta imagem mostra que houve a mistura da brucita com hidróxidos de alumínio, o que favoreceu a formação de hidrotalcitas, provavelmente na interface entre as partículas.

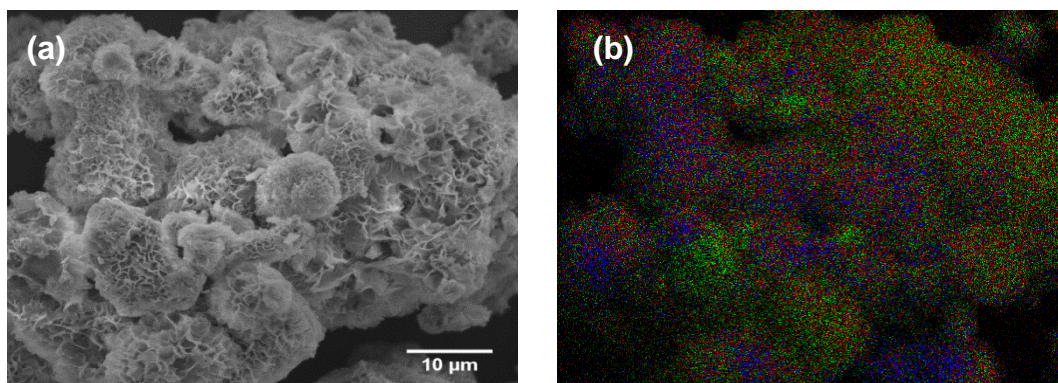


Figura 4.27 Micrografia obtida por MEV (a) e mapeamento dos elementos para a mesma região (b) para um aglomerado de partículas da composição MgO-AH-AcF, após secagem a 110°C por 24 horas. Na imagem de mapeamento, os pontos azuis, verdes e vermelhos representam Al, Mg e O, respectivamente.

4.10.2 Concretos com MgO e alumina hidratável

Após a constatação de que fases com estruturas lamelares podem ser obtidas como produto de reação entre alumina hidratável e MgO em meio aquoso, a formação *in situ* destas em concretos refratários foi avaliada. Foram preparados concretos com 5,75%-p de QMAG 200 AR ou M30 < 212 μm e 0,25%-p de Alphasond 300, com ou sem ácido fórmico. As formulações são apresentadas na Tabela 4.5.

Durante o processamento, o MgO e a alumina hidratável foram previamente misturados com a solução formada por água e ácido fórmico. Após moldagem, os concretos foram curados a 50°C por 24 horas, sendo a seguir secos a 110°C por 24 horas. Inicialmente, foi realizada a avaliação dos corpos moldados após a cura e após secagem. Como os resultados de caracterização dos pós hidratados indicaram, a associação de MgO e alumina hidratável, sem uso de ácido fórmico, favoreceu a formação de fases com água interlamelar. A formação *in situ* destas fases provocou o trincamento dos corpos de prova da composição A (que continha a mistura de QMAG 200AR e Alphasond 300, sem ácido fórmico). Por outro lado, a adição de ácido fórmico

inibiu a formação de trincas e defeitos nas amostras, como apresentado na Figura 4.28.

Tabela 4.5: Formulação dos concretos contendo MgO e alumina hidratável

Composição		A	B	C	D
Componentes		%-p			
Alumina tabular	$d_{50} \leq 6$ mm	87	87	87	87
Aluminas reativas	CL 370 C	2	2	2	2
	CT 3000 SG	5	5	5	5
Magnésia	QMAG 200AR	4,5	4,5	4,5	0
	M30 < 212 μ m	0	0	0	4,5
Alumina hidratável	Alphabond 300	1,5	0	1,5	1,5
Ácido carboxílico	Ácido fórmico	0	0,34	0,34	0,34
Dispersante	Castament FS-60	0,2	0,2	0,2	0,2
Água		5,2	5,4	5,2	4,2

Na Figura 4.29, os resultados de resistência mecânica e porosidade aparente mostram que a substituição de parte do MgO por alumina hidratável nas composições C e D não contribuiu para o aumento do módulo de ruptura, tanto após cura a 50°C quanto após a secagem a 110°C. A reatividade do MgO, no entanto, ocasionou diferenças na resistência mecânica das amostras, sendo que o concreto D (com sínter de MgO) alcançou maior valor de resistência mecânica em comparação ao concreto C [com magnésia cáustica, Figura 4.29(a)].

Devido à eliminação de água livre e consequente abertura de poros, todos os concretos apresentaram o aumento da porosidade aparente entre as etapas de cura e secagem [Figura 4.29(b)]. As composições B e C, que foram processadas com maior quantidade de água, apresentaram maior porosidade

em relação à composição D, que continha a magnésia de menor reatividade, $M30 < 212 \mu\text{m}$.



Figura 4.28 Imagens de amostras secas a 110°C por 24 horas: (a) composição A, com magnésia cáustica QMAG 200 AR e alumina hidratável, (b) composição C, com magnésia cáustica, alumina hidratável e ácido fórmico.

O efeito da reatividade do MgO pode ser visualizado também nas curvas que mostram a evolução do módulo elástico (E) durante a secagem a 110°C por 24 horas (Figura 4.30). O concreto B, contendo somente QMAG 200 AR, apresentou os maiores valores iniciais de E , seguido do concreto D (sínter M30 e alumina hidratável) e C (QMAG 200 AR e alumina hidratável). No início da secagem, foi detectada uma pequena queda no módulo elástico, devido à eliminação de água nos poros abertos.

Todos os concretos apresentaram, a seguir, a elevação de E , que atingiu em tempos distintos um valor constante. O concreto D apresentou uma maior amplitude de crescimento do módulo elástico em relação à composição C, devido à maior liberdade de crescimento dos cristais de brucita na composição contendo sínter, favorecendo assim o preenchimento dos interstícios.

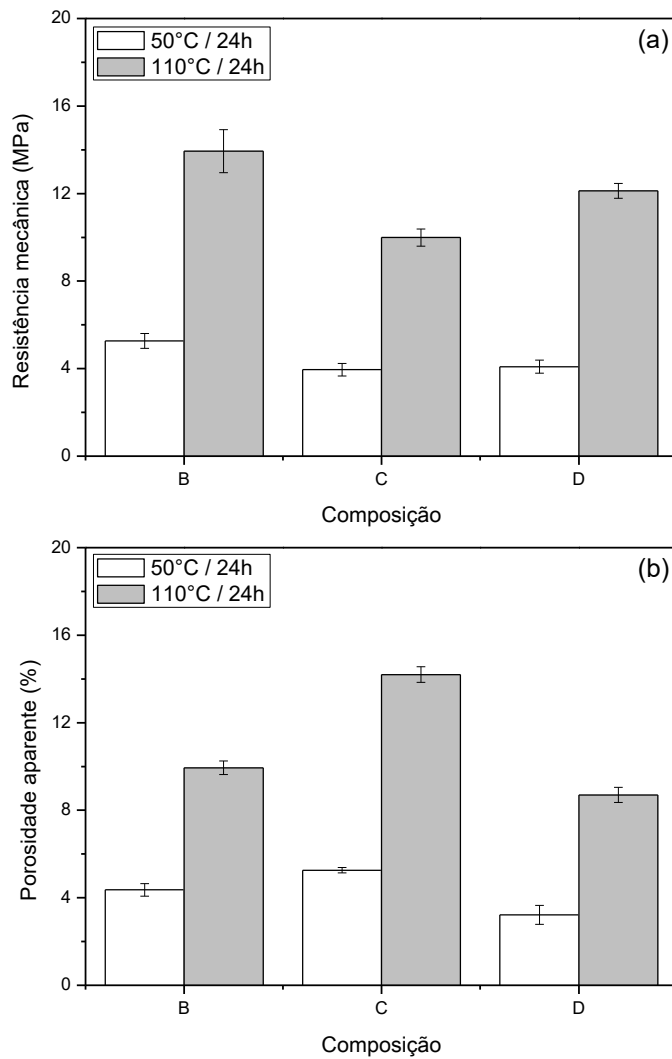


Figura 4.29 Resistência mecânica à flexão 3 pontos (a) e porosidade aparente (b) dos concretos contendo MgO e alumina hidratável, curados a 50°C por 24 horas ou secos a 110°C por 24 horas.

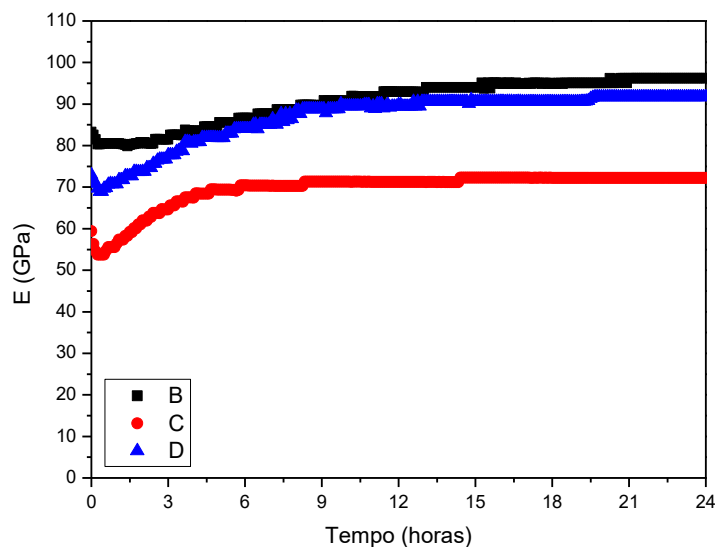


Figura 4.30 Evolução do módulo elástico (E) durante a secagem a 110°C dos concretos B (contendo magnésia cáustica), C (contendo magnésia cáustica e alumina hidratável) e D (contendo sínter de magnésia e alumina hidratável) previamente curados a 50°C por 24 horas.

As transformações com perda de massa dos concretos ocorridas entre 50°C e 600°C foram registradas nas curvas termogravimétricas plotadas na Figura 4.31. Foi verificada a explosão dos corpos de prova da composição B nos testes efetuados com taxas de aquecimento de 5°C.min⁻¹ ou 20°C.min⁻¹. Tal evento, em temperaturas próximas a 400°C, ocorreu devido ao elevado grau de hidratação atingido e à retenção dos vapores gerados na microestrutura do material.

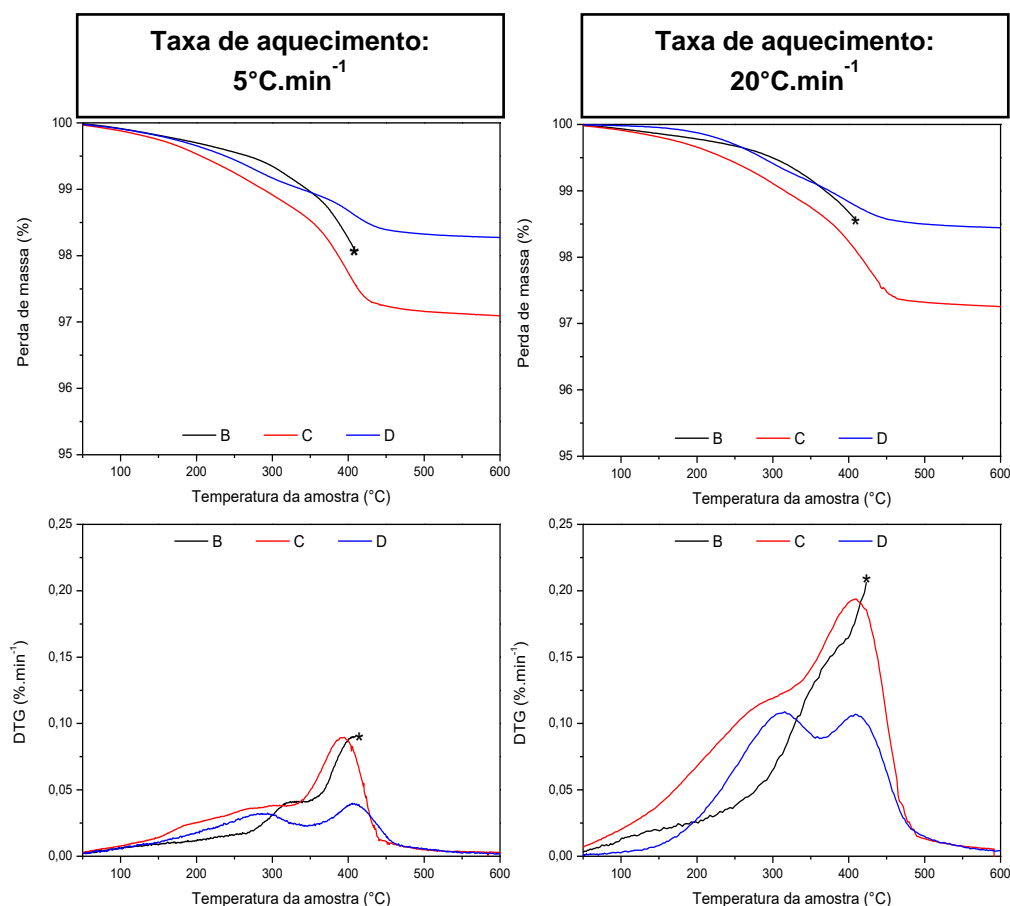


Figura 4.31 Curvas de perda de massa e taxa de secagem (DTG) medidas durante o aquecimento de amostras às taxas de 5°C.min⁻¹ ou 20°C.min⁻¹. As amostras foram previamente curadas a 50°C por 24 horas e secas a 110°C por 24 horas. Os asteriscos (*) indicam a temperatura em que a explosão ocorreu.

Não houve a explosão das amostras das composições C e D, que continham alumina hidratável em associação com o MgO, mesmo quando a taxa de aquecimento foi elevada a 20°C.min⁻¹. A maior perda de massa foi registrada para a composição C, que continha magnésia cáustica e foi processada com maior teor de água em relação ao concreto D, que continha sínter de MgO.

A presença de fases do tipo hidrotalcita pôde ser detectada pelo perfil das curvas de perda de massa registradas para amostras das composições C e

D (Figura 4.31). De forma semelhante aos pós previamente caracterizados, a curva de DTG destes concretos apresentou três etapas de perda de massa, sendo (i) uma banda entre 100°C e 250°C, que pode ser relacionada à eliminação de água fisicamente adsorvida, (ii) a presença de um pico ao redor de 250°C, correspondente à perda de água interlamelar; (iii) um pico próximo a 400°C, devido à decomposição dos hidróxidos e dessorção dos carboxilatos.

Medidas de porosidade aparente de amostras dos concretos B, C e D após secagem a 110° por 24 horas ou calcinação a 300°C ou 500°C com patamar de 5 horas foram efetuadas e são apresentadas na Figura 4.32. A ampliação da faixa de temperatura onde os vapores foram gradualmente eliminados, nos concretos C e D, acarretou na formação de microestruturas progressivamente mais porosas, que facilitaram a eliminação de vapores gerados em temperaturas superiores. O concreto B manteve valores de porosidade aparente iguais até 500°C, quando ocorreu a explosão do mesmo.

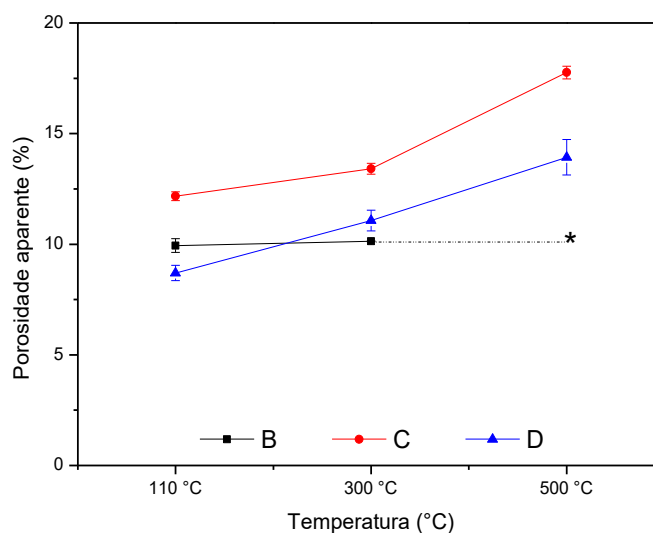


Figura 4.32 Porosidade aparente de amostras dos concretos B, C, D previamente secas a 110°C por 24 horas e calcinadas a 300°C ou 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ e patamar de 5 horas. O asterisco (*) representa a temperatura em que a explosão ocorreu.

As transformações na microestrutura durante ciclos de aquecimento dos concretos foram avaliadas por meio de medidas *in situ* de módulo elástico das composições. Na Figura 4.33, é apresentada a evolução do módulo elástico durante os dois primeiros ciclos de aquecimento até 1400°C de amostras das composições C e D previamente secas a 110°C por 24 horas.

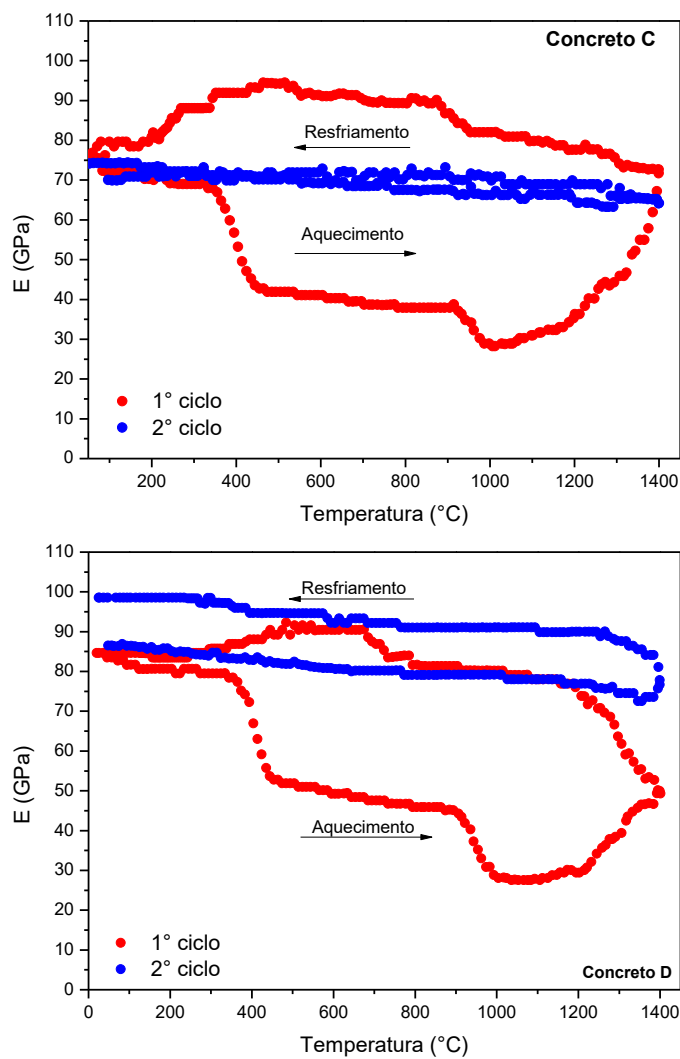


Figura 4.33 Evolução do módulo elástico (E) de amostras dos concretos C e D (com MgO e alumina hidratável) durante dois ciclos de aquecimento até 1400°C. Foram utilizadas amostras secas a 110°C por 24 horas.

De acordo com as curvas de módulo elástico obtidas para as composições C e D (Figura 4.33), no primeiro ciclo foram observadas duas reduções expressivas no valor de E. A primeira, que ocorreu entre 300°C e 500°C, está associada à decomposição dos hidróxidos formados, que resultou na elevação da porosidade aparente e consequente redução do módulo elástico.

Na faixa de temperatura entre 900°C e 1000°C, uma nova redução de E foi registrada, de maior amplitude para a composição D. Esta redução pode ser associada à recuperação da estrutura cristalina do periclásio nos cristais de MgO originados após a decomposição da brucita [177–179]. O aumento de E registrado acima de 1000°C foi devido aos mecanismos de sinterização e formação de espinélio, por meio da reação entre MgO e Al₂O₃ [100]. O concreto C apresentou aumento do módulo elástico mais rápido em relação ao concreto D, sugerindo que houve uma maior taxa de reação no sistema C em relação ao sistema D. Durante o resfriamento, foi observada uma diminuição de E, relacionada ao microtrincamento espontâneo destas amostras, devido aos distintos coeficientes de expansão térmica das fases presentes. No fim do primeiro ciclo térmico, os valores de E registrados foram próximos aos de início.

Durante o segundo ciclo de aquecimento, foi verificado que a microestrutura da amostra da composição C atingiu a estabilidade, sem que novos mecanismos que provoquem modificações no módulo elástico fossem percebidos na faixa de temperatura estudada. Já a composição D ainda apresentou a elevação do módulo elástico, terminando o ciclo com um valor maior. Os distintos comportamentos vistos nas amostras quando foram expostas acima de 1100°C são justificados pela reatividade do MgO utilizado, uma vez que magnésias cáusticas reagem mais rapidamente com as aluminas, induzindo a rápida formação de espinélio [180].

A avaliação do módulo elástico de amostras pré-queimadas a 1450°C por 5 horas é apresentada na Figura 4.34. Esta figura mostra que, após o tratamento térmico, o módulo elástico inicial das amostras foi superior àqueles

observados na Figura 4.33. Uma vez que os processos de sinterização e formação de espinélio são termicamente ativados e dependentes do tempo, o aumento de E se deu devido ao progresso de tais processos quando amostras foram queimadas por 5 horas.

Ambas as amostras apresentaram curvas de E estáveis após a queima a 1450°C por 5 horas. Nenhuma variação de E que sugira transformações na microestrutura foi observada, indicando que a composição D, após a queima em maior tempo, apresentou microestrutura estável.

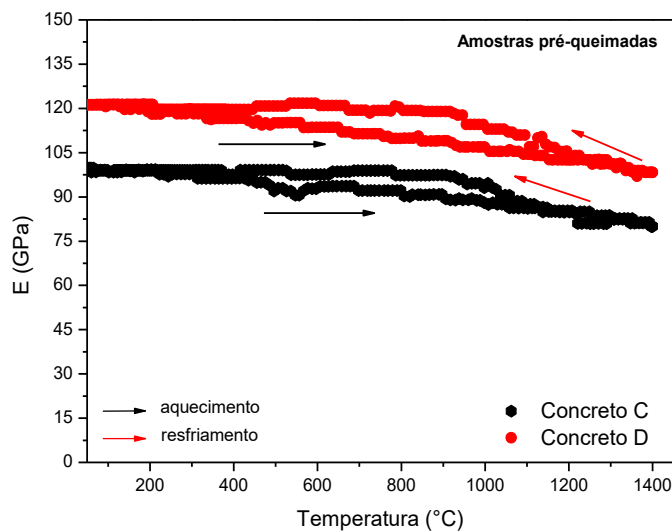


Figura 4.34 Evolução do módulo elástico de amostras das composições C e D, previamente queimadas a 1450°C por 5 horas.

Entre as etapas de cura a 50°C e secagem a 110°C , os concretos avaliados apresentaram aumento da resistência mecânica, embora tenham ficado mais porosos [Figura 4.35 (a) e (b), respectivamente]. Embora a temperatura possa ter favorecido o crescimento dos cristais, aumentando o módulo elástico do material, a perda de água livre acarretou na abertura dos poros, levando aos resultados observados.

A decomposição dos hidróxidos provocou o aumento da porosidade aparente, levando à redução da resistência mecânica das amostras calcinadas a 600°C. A seguir, o efeito da recuperação da estrutura cristalina do periclásio levou a uma nova queda no módulo de ruptura das amostras, embora a variação da porosidade aparente tenha sido menor que aquelas observadas nas temperaturas inferiores.

Com a sinterização e formação de espinélio, as amostras queimadas a 1450°C atingiram os maiores valores de resistência mecânica. Como previamente visto nas curvas de módulo elástico em função da temperatura (Figura 4.33), o concreto D, com a magnésia M30, apresentou-se mais resistente após a queima a 1450°C. Além de minimizar as chances de explodir, o menor teor de água utilizado na composição D favoreceu a obtenção de microestruturas menos porosas e pode ter conduzido um maior contato entre partículas, facilitando as reações que levaram ao aumento da resistência mecânica.

A obtenção *in situ* de fases do tipo hidrotalcita, mediadas pela presença do ácido fórmico na matriz de concretos com MgO foi vista neste estudo como uma alternativa para evitar a explosão destes materiais. Como vantagem adicional, a combinação de MgO e alumina hidratável mantém a composição química da matriz formada majoritariamente por MgO e Al₂O₃, favorecendo a formação de espinélio, MgAl₂O₄, que contribui para melhorar as propriedades termomecânicas e termoquímicas destes materiais. Desta forma, os possíveis efeitos deletérios que as fibras poliméricas ou a sílica amorfa poderiam trazer às propriedades destes materiais são contornados, viabilizando assim a obtenção de concretos ligados por MgO, com microestrutura permeável.

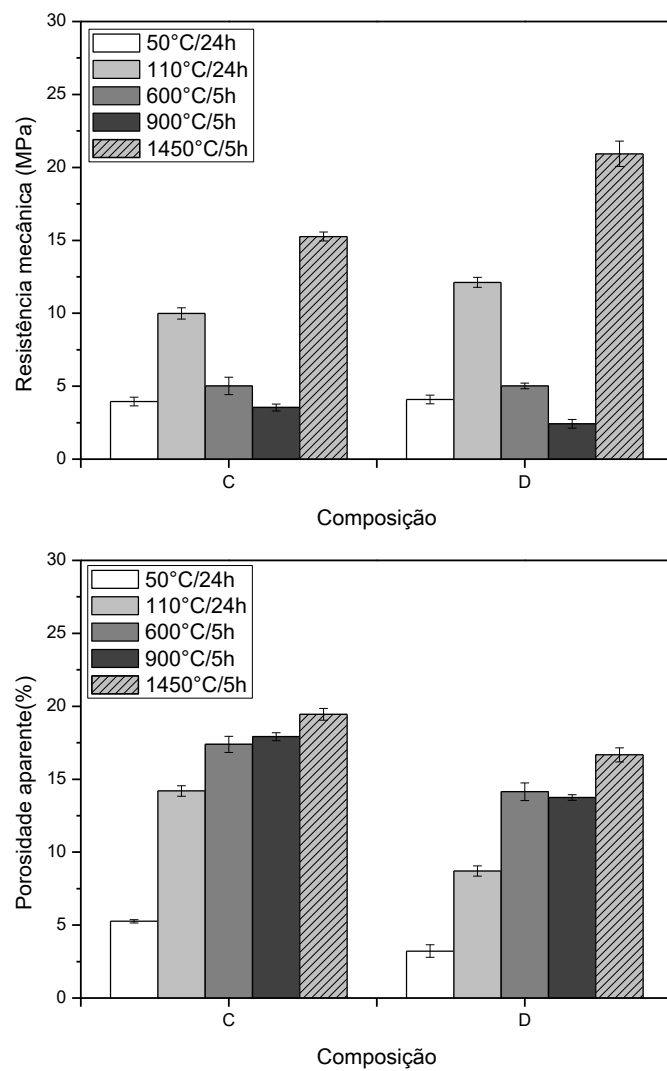


Figura 4.35 Resistência mecânica à flexão 3 pontos e porosidade aparente de amostras dos concretos C e D após cura a 50°C por 24 horas, secagem a 110°C por 24 horas ou queimas por 5 horas a 600°C, 900°C ou 1450°C.

4.11 Utilizando um aditivo composto de sílica amorfa para evitar a explosão de concretos refratários ligados por MgO

Como já discutido anteriormente, diferentes fontes de sílica amorfa foram apontadas na literatura como inibidoras da hidratação do MgO [6,11,27]. Dentre elas, a microssílica é a mais utilizada em concretos refratários, devido ao baixo custo e benefícios que esta matéria-prima oferece para a reologia dos concretos [107,181]. A microssílica é uma matéria-prima obtida como subproduto na obtenção do silício metálico. Ela é basicamente composta por SiO₂ amorfo, com partículas em formato esférico, com tamanho médio de partícula de 0,15 µm [182].

Um novo aditivo à base de microssílica, desenvolvido especialmente para concretos magnesianos, foi recentemente apresentado ao mercado. Tal aditivo, denominado SioxX-Mag (Elkem, Noruega), foi projetado originalmente para concretos contendo MgO, ligado pelo gel formado entre a microssílica e o óxido de magnésio. De acordo com o fabricante, o aditivo deve ser utilizado como dispersante destes sistemas. SioxX-Mag atua melhorando a fluidez dos concretos, ao mesmo tempo em que reduz a quantidade de água necessária para o processamento do material [183].

A principal vantagem apresentada por este aditivo foi a possibilidade de se moldar peças de concretos contendo somente magnésia com grandes dimensões, sem que as mesmas trinquem devido à hidratação do MgO [167,168,184]. De acordo com informações da fabricante, a composição do aditivo é tal como apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Composição e dosagem recomendada do aditivo SioxX-Mag

Componente	Quantidade (%-p)
Microssílica	35
Al₂O₃	50
Outros	15
Dosagem recomendada	2

4.11.1 A atuação do aditivo à base de microssílica na dispersão e no primeiro ciclo de aquecimento de concretos aluminosos contendo MgO na matriz

O aditivo SioxX-Mag foi inicialmente proposto para concretos contendo somente MgO, ligados pelo gel originado da interação da magnésia com microssílica [183]. Nenhum estudo sobre o efeito deste aditivo em concretos aluminosos ligados com MgO foi reportado anteriormente, embora o SioxX-Mag possa trazer benefícios também em composições do sistema Al₂O₃-MgO-SiO₂ ricas em alumina. Por isso, neste trabalho, o SioxX-Mag foi avaliado como dispersante nos concretos refratários, em substituição ao dispersante polimérico anteriormente utilizado.

Cinco composições, cujas formulações são apresentadas na Tabela 4.7, foram preparadas. Foram fixadas as quantidades do síter M30 < 212 µm e ácido fórmico utilizado, enquanto a quantidade de SioxX-Mag e água foram variadas. Neste estudo, o teor máximo de SioxX-Mag utilizado foi de 1 %-p, sendo este limite estabelecido de forma a minimizar a formação de fases de menor ponto de fusão nos sistemas. Quanto ao processamento, inicialmente o MgO foi pré-ativado na solução de ácido fórmico. A seguir, a suspensão obtida foi dispersa na fração sólida restante, sob agitação em um reômetro para processamento de concretos. Após a mistura, corpos de prova foram moldados sob vibração, a seguir foram curados a 50°C por 24 horas, sendo sequencialmente secos a 110°C por 24 horas.

Tabela 4.7 Composições dos concretos preparados para avaliar o efeito do aditivo SioxX-Mag ($q = 0,26$)

Composição		REF	SM1	SM2	SM3	SM4
Componentes						
				%-p		
Alumina tabular	$d_{50} \leq 6 \text{ mm}$	87	87	87	87	87
Aluminas reativas	CL 370 C	2	2	2	2	2
	CT 3000 SG	5	5	5	5	5
Magnésia	M30 < 212 μm	6	6	6	6	6
Ácido carboxílico	Ácido fórmico	0,34	0	0,34	0,34	0,34
Dispersante	Castament FS-60	0,2	0	0	0	0
	SioxX-Mag	0	1	0,5	1	1
Água		4	4,5	4	4	4,5

A fluidez dos concretos após escoamento sob vibração durante 1 minuto foi medida imediatamente após o processamento, e em intervalos de tempo até 90 minutos. Tais resultados são mostrados na Figura 4.36 (a) e (b), respectivamente.

A fluidez inicial do concreto contendo 1%-p de SioxX-Mag, sem ácido fórmico (SM1), foi superior à fluidez do concreto de referência (REF). Devido ao formato esférico das partículas de microssílica, estas reduziram a fricção entre os demais grãos [27], favorecendo o escoamento do concreto. Incrementos na fluidez foram observados quando o teor do dispersante foi aumentado de 0,5 %-p (composição SM2) para 1,0 %-p (composição SM3), e o teor de água, ajustado de 4 %-p (composição SM3) para 4,5 %-p (composição SM4). O concreto com 4,5 %-p de água, 1 %-p de SioxX-Mag e 0,34 %-p de ácido fórmico alcançou maior fluidez inicial que o concreto de referência e o concreto SM1 (que continha 4,5 %-p de água, 1 %-p de SioxX-Mag, mas sem ácido carboxílico). Portanto, o ácido fórmico contribuiu para o aumento da fluidez vibrada inicial.

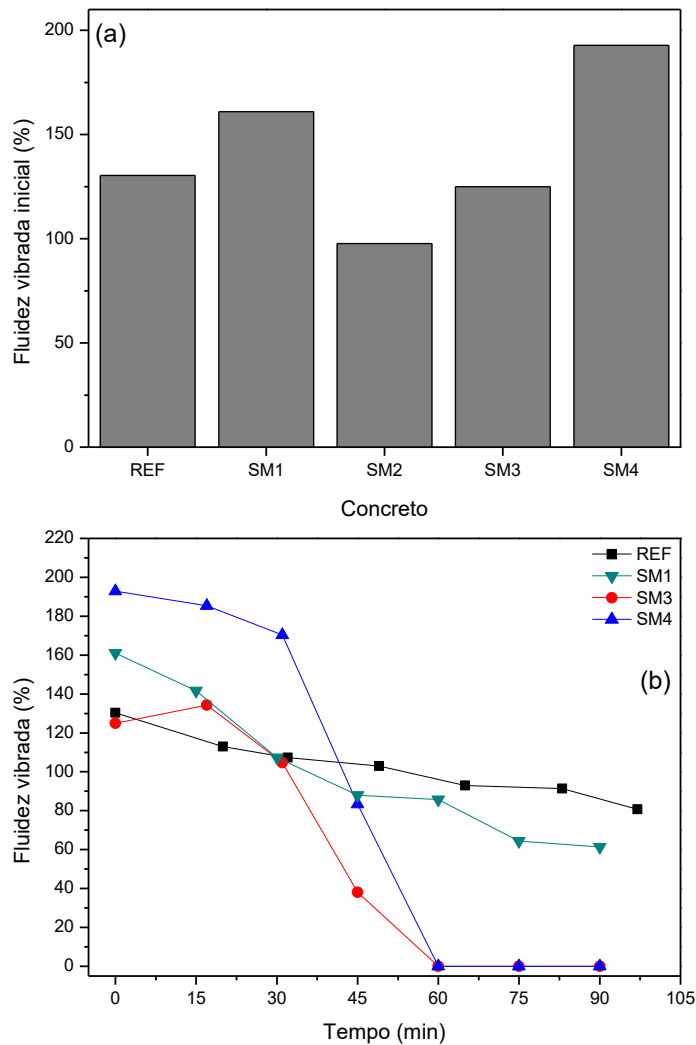


Figura 4.36 Fluidez vibrada observada após 1 minuto de escoamento, medidas imediatamente após processamento (a) e em função do tempo após processamento (b) do concreto de referência (REF) e daqueles com SioxX-Mag selecionados.

A fluidez vibrada em função do tempo foi medida para as composições que apresentaram valores de fluidez inicial próximos ou superiores aos da composição REF. Desta forma, a composição SM2 não foi caracterizada. Com o avançar do tempo, todos os concretos avaliados apresentaram a redução na fluidez medida após vibração. Tal fato pode ser observado na Figura 4.36 (b).

Os concretos REF e SM1 tiveram uma redução gradual da fluidez, e alcançaram após 90 minutos um valor de escoamento superior a 50%. Por outro lado, os concretos que continham SioxX-Mag e ácido fórmico mantiveram valores elevados de fluidez por até 30 minutos. Após este período de tempo, houve uma acentuada redução nas medidas de escoamento, que atingiram valor nulo após 60 minutos do início das medidas. Embora o ácido fórmico tenha favorecido a obtenção de elevados valores de fluidez inicial em concretos com SioxX-Mag, houve também a rápida redução nestes valores com o avançar do tempo.

Baseando-se no desempenho dos concretos, a composição SM4, que apresentou maior fluidez, juntamente com a composição REF, foram caracterizadas. Foram verificados quais os possíveis efeitos do SioxX-Mag nas demais propriedades dos concretos.

As curvas de perda de massa e DTG de amostras curadas a 50°C por 24 horas ou secas a 110°C por 24 horas são mostradas na Figura 4.37. Devido à presença de água na microestrutura, as amostras curadas a 50°C [Figura 4.37(a)] perderam mais massa em relação àquelas secas a 110°C [Figura 4.37(c)].

Ao se avaliar as curvas de DTG [Figura 4.37(b)], é possível identificar três faixas de temperatura com perdas de massa. A primeira, entre 100°C e 300°C, pode ser relacionada à eliminação de água livre presente na microestrutura. Um novo pico é observado próximo a 350°C, e deve estar relacionado à decomposição do $Mg(OH)_2$. Por fim, entre 400°C e 500°C, há a faixa de dessorção dos carboxilatos adsorvidos na superfície do MgO. Com exceção da perda de massa observada entre 100°C e 300°C, os demais picos também foram observados nas curvas de DTG das amostras secas a 110°C por 24 horas, apresentadas na Figura 4.37(d).

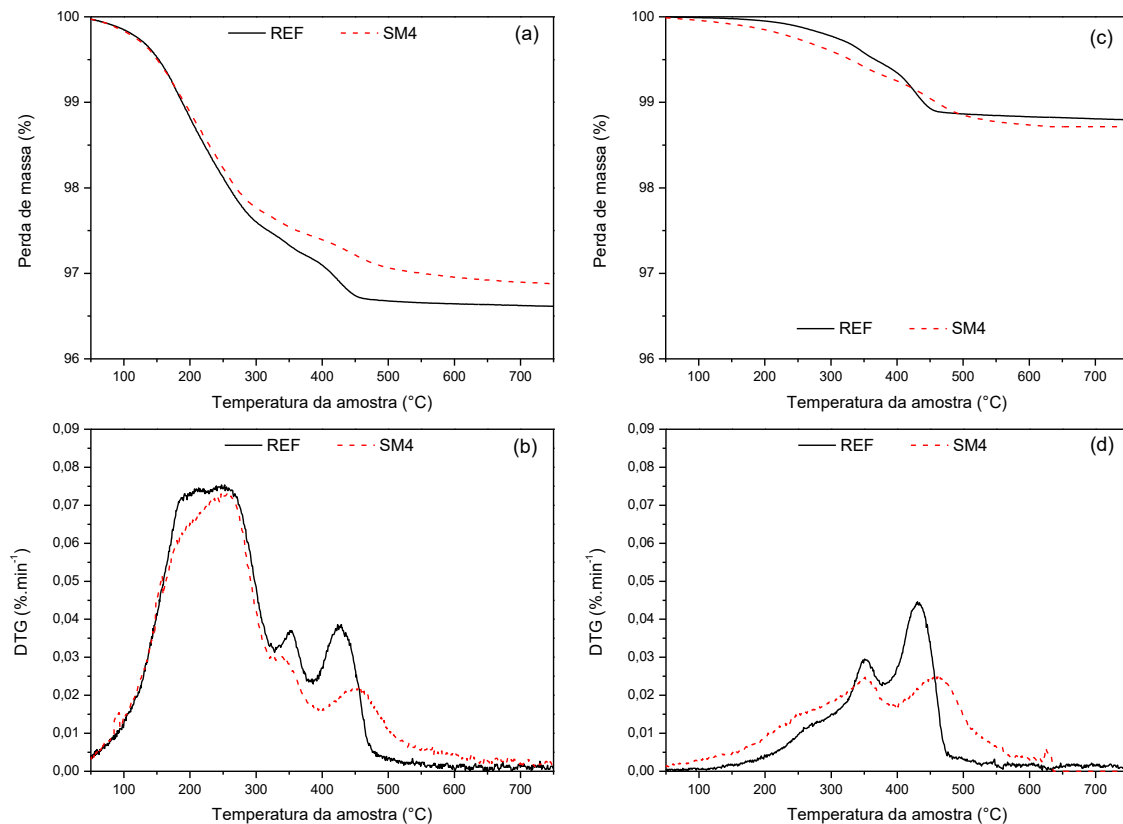


Figura 4.37 Curvas de perda de massa e taxa de perda de massa (DTG) à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dos concretos REF e SM4 após cura a 50°C por 24 horas (a, b) e secagem a 110°C por 24 horas (c, d).

Ainda nas curvas de DTG, é visto que os picos associados à dessorção dos carboxilatos e à decomposição da brucita são menos intensos para a composição com SioxX-Mag. Tais resultados sugerem que a adsorção do ácido carboxílico na superfície do MgO foi limitada pelo novo dispersante. Além disso, a quantidade de brucita formada também foi inferior, devido à interação da microssílica presente no aditivo com a fração de magnésia do concreto.

Como visto na Figura 4.38, quando foi aquecida à taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a amostra da composição REF explodiu quando a temperatura se aproximou de 450°C . Tal temperatura está localizada na faixa de decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ao ser submetida ao aquecimento em taxa similar, a amostra da composição SM4 manteve-se íntegra. A diminuição na quantidade de brucita formada e a

provável presença da fase amorfa originada da interação da microssílica com o MgO contribuíram para aumentar a resistência à explosão da amostra SM4. Devido à menor quantidade de brucita obtida, a quantidade de vapor d'água eliminada durante o aquecimento foi menor, minimizando desta forma a possibilidade de explosão deste material.

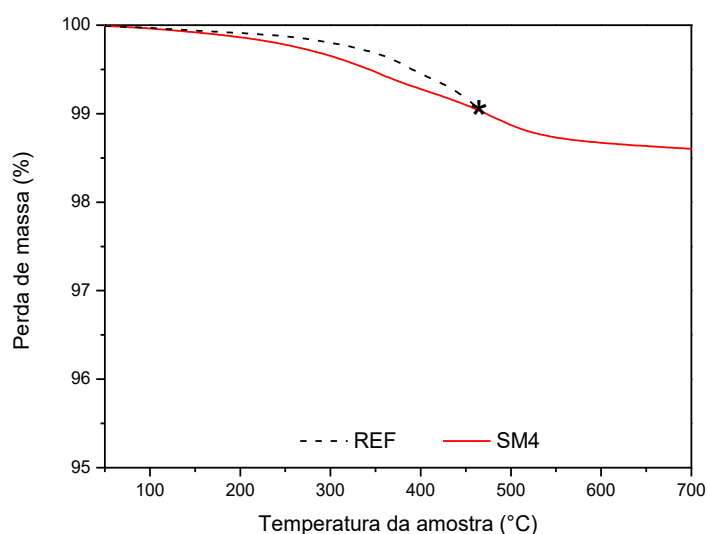


Figura 4.38 Curvas de perda de massa durante aquecimento à taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de amostras dos concretos REF e SM4 previamente secas a 110°C por 24 horas. O asterisco (*) representa a ocorrência de explosão da amostra.

4.11.2 Avaliação das propriedades mecânicas de concretos com ou sem aditivo à base de microssílica

A evolução do módulo elástico dos concretos com ou sem SioxX-Mag durante a secagem a 100°C por 24 horas é apresentada na Figura 4.39. Como mostra esta figura, durante a secagem a 110°C , a composição REF apresentou um maior aumento do módulo elástico em relação ao concreto com SioxX-Mag. Uma vez que houve uma maior quantidade de brucita formada na composição REF, o crescimento destes cristais durante a secagem resultou no aumento de

E. Por outro lado, na composição com SioxX-Mag, a microssílica reagiu com parte do $Mg(OH)_2$, limitando assim o crescimento durante a secagem, conseqüentemente restringindo a elevação do módulo elástico durante esta etapa.

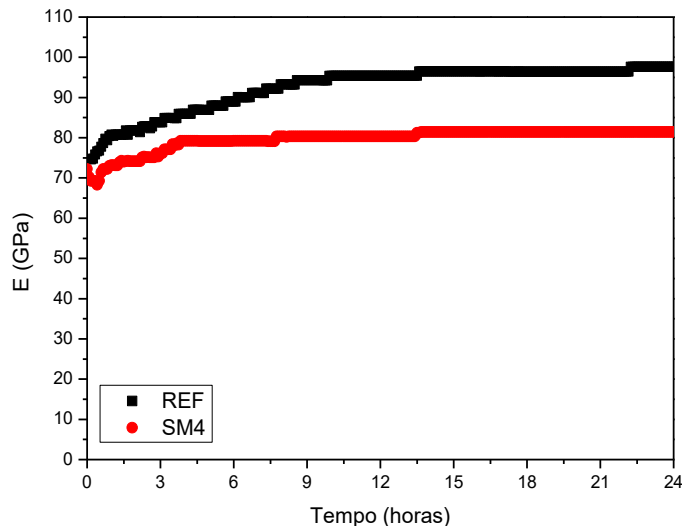


Figura 4.39 Evolução do módulo elástico (E) durante a secagem a 110°C de amostras dos concretos REF e SM4 previamente curadas a 50°C por 24 horas.

Além de limitar o aumento do módulo elástico durante a secagem a 110°C, o aditivo SioxX-Mag também foi o responsável por modificações nas curvas de E medidas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento de amostras até 1400°C, como visto na Figura 4.40. Durante o primeiro ciclo de aquecimento das amostras previamente secas a 110°C por 24 horas, reduções de E foram verificadas na faixa entre 300°C-400°C, devido à decomposição do $Mg(OH)_2$. Nesta faixa, a maior redução de E foi identificada para a amostra da composição REF, que continha uma maior quantidade de brucita. Uma nova redução de E foi também observada para ambas as amostras entre 900°C-1000°C. Esta queda pode estar associada ao processo de reconstrução da estrutura cristalina do periclásio [177–179], que gera poros no material.

A sinterização e formação de $MgAl_2O_4$ *in situ* ocasionaram crescimento de E observado acima de $1000^\circ C$ para a composição REF. Para a composição SM4, tal aumento de E foi observado somente quando a temperatura excedeu $1200^\circ C$, sendo registrada também no resfriamento, até $1000^\circ C$. Tal perfil da curva de E *in situ* ilustra o efeito da fase líquida, que reduziu o módulo elástico da amostra. Além disso, como aponta a literatura [27,181], o líquido formado em concretos aluminosos com MgO e microssílica atua de forma a compensar a tensão gerada pela formação do espinélio. Este efeito retardou a temperatura em que o aumento do módulo elástico foi observado para a composição SM4. Com o aumento da temperatura, a fase líquida deve reagir com os demais componentes, sendo consumida. Além da formação de espinélio, mulita ($3 Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) deve ser obtida a partir da reação do líquido com as aluminas do sistema [181].

Quando as amostras foram submetidas ao segundo ciclo térmico, o concreto com SioxX-Mag apresentou novamente a diminuição de E quando a temperatura atingiu $1000^\circ C$. Esta redução aponta que houve a formação de líquido na amostra quando nesta temperatura. Já a composição REF manteve-se mais estável durante o novo ciclo de aquecimento e resfriamento.

A redução de E observada acima de $1000^\circ C$ para a amostra com SioxX-Mag poderia ser minimizada, caso tempo suficiente fosse dado para que a fase líquida seja consumida. Para avaliar tal hipótese, amostras das composições REF e SM4 foram previamente queimadas a $1450^\circ C$ durante 5 horas. Após resfriadas, o módulo elástico foi medido *in situ* durante o ciclo térmico até $1400^\circ C$.

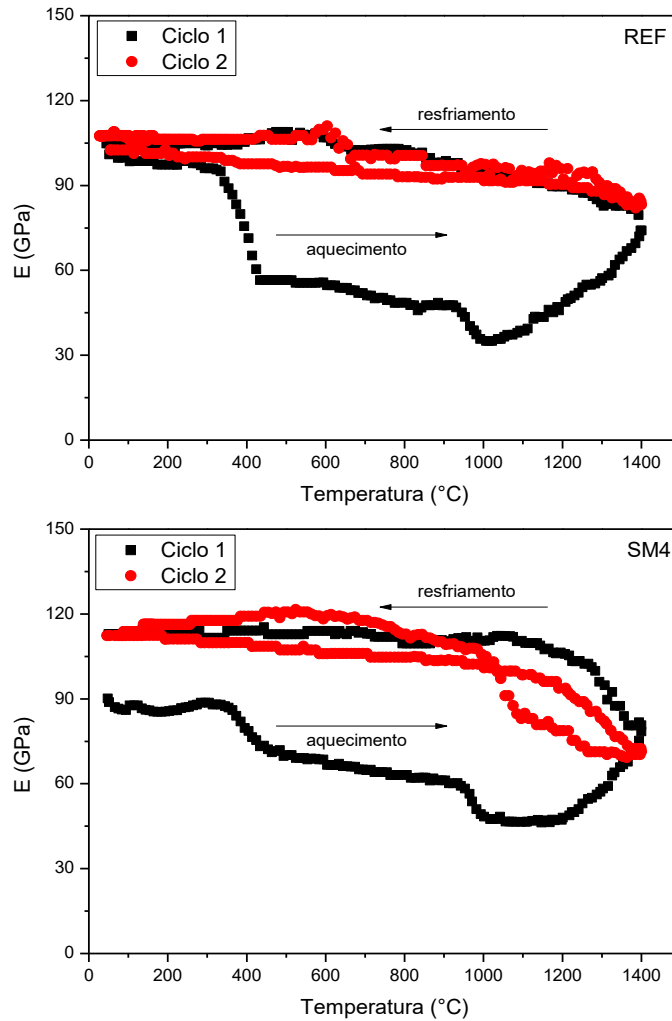


Figura 4.40 Evolução do módulo elástico *in situ* (E) dos dois primeiros ciclos térmicos até 1400°C de amostras dos concretos REF e SM4 previamente secas a 110°C.

A curva de E obtida para a composição SM4, plotada na Figura 4.41, apresentou perfil distinto daquela observada no ciclo 2 obtido para mesma composição, mostrada na Figura 4.40. Durante o aquecimento, em ambas as situações foram observadas a redução de E acima de 1000°C. No entanto, durante o resfriamento, as curvas se diferenciaram. A curva de resfriamento na Figura 4.40 indica uma rápida elevação de E quando a temperatura se aproximou de 1000°C, devido à solidificação do líquido. Por outro lado, a amostra pré-queimada a 1450°C por 5 horas teve aumento de E somente até 1200°C durante o resfriamento. De acordo com estes resultados, pode-se

inferir que o líquido foi consumido progressivamente quando o sistema foi exposto em temperaturas superiores a 1000°C.

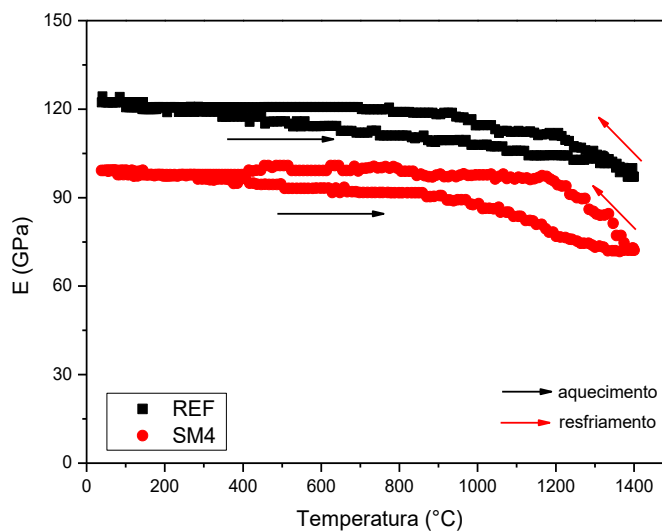


Figura 4.41 Módulo elástico *in situ* das composições REF e SM4 previamente queimadas a 1450°C por 5 horas.

Ainda na Figura 4.41, foi possível observar que os valores de E da composição REF foram superiores àqueles mostrados na Figura 4.40. O patamar a 1450°C por 5 horas favoreceu a sinterização e as reações de formação do espinélio, contribuindo para a elevação do módulo elástico desta composição.

As modificações microestruturais que foram responsáveis pelas variações no módulo elástico dos concretos também ocasionaram variações na resistência mecânica e na porosidade aparente dos mesmos. Tal fato é mostrado na Figura 4.42, onde a resistência mecânica e porosidade aparente das composições REF e SM4 são apresentadas após tratamentos térmicos em distintas temperaturas.

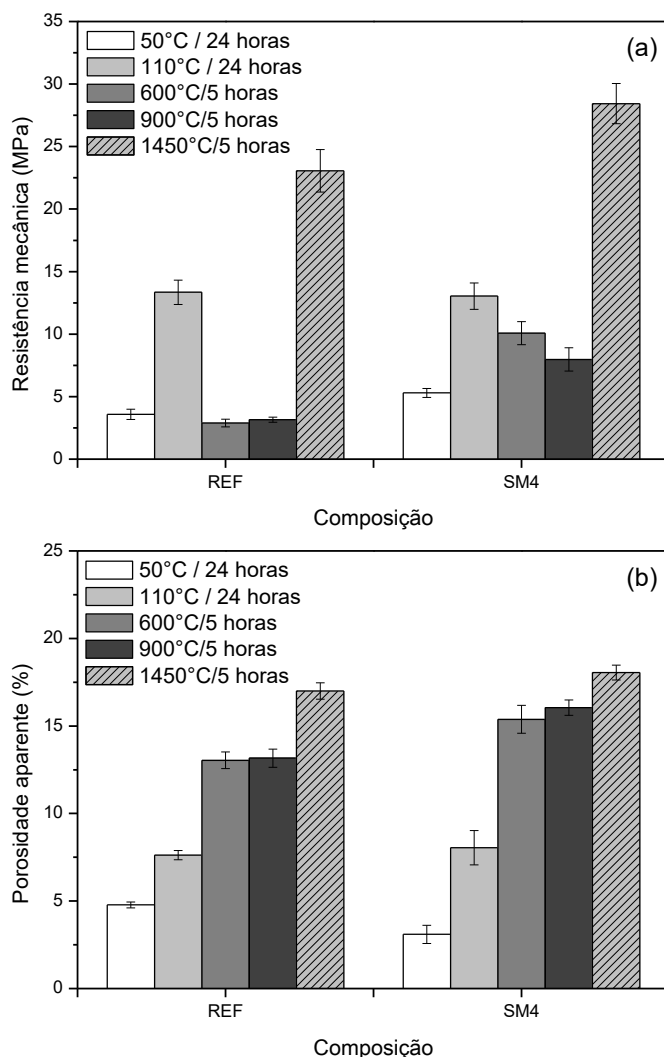


Figura 4.42 Resistência à flexão 3 pontos (a) e porosidade aparente (b) das composições REF e SM4 após cura a 50°C por 24 horas, secagem a 110°C por 24 horas, ou queimas a 600°C, 900°C ou 1450°C por 5 horas.

Por meio das medidas de resistência mecânica, o efeito do grau de hidratação pôde ser observado mais uma vez. Ambas as composições apresentaram a elevação da resistência mecânica [Figura 4.42(a)] entre as etapas de cura a 50°C por 24 horas e secagem a 110°C por 24 horas. Tal modificação foi acompanhada do aumento da porosidade aparente, devido à eliminação de água livre [Figura 4.42(b)]. Após a calcinação a 600°C, houve a

decomposição do Mg(OH)_2 , que deixou as amostras mais fracas e porosas, sendo que tais efeitos foram mais expressivos para a composição REF.

Nas amostras da composição SM4 calcinadas a 900°C , uma nova queda na resistência mecânica foi observada. Reduções na resistência mecânica de concretos dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ e MgO-SiO_2 contendo microssílica entre 800°C e 1000°C também foram reportadas na literatura [6,184]. Esta redução está associada à formação de forsterita (Mg_2SiO_4), resultante da cristalização da fase amorfa gerada pela interação da microssílica com a magnésia [6]. Com a formação da forsterita, que ocasiona uma diminuição de volume de até 10% [184,185], poros foram gerados na microestrutura, diminuindo assim a resistência mecânica do material.

Após a queima a 1450°C por 5 horas, ambas as composições sofreram a elevação da resistência mecânica, uma vez que os mecanismos de sinterização e reação de formação do espinélio ocorreram. Juntamente com estes mecanismos, a provável formação de mulita nas amostras de SM4 também contribuiu para a resistência mecânica destas.

A presença da fase líquida na amostra SM4 atuou de forma deletéria no módulo de ruptura a quente (MRQ), como pode ser verificado na Figura 4.43. Neste gráfico, a resistência mecânica à quente de amostras previamente queimadas por 5 horas nas temperaturas de ensaio é apresentada. Enquanto a resistência mecânica da composição REF aumentou com a temperatura de ensaio, a composição SM4 manteve seu MRQ constante entre 1100°C e 1200°C , apresentando diminuições a 1300°C e 1400°C .

Como aponta a literatura, reduções no MRQ de concretos aluminosos contendo microssílica são observadas acima de 1200°C [181,185], e são associadas à presença da fase líquida. Desta forma, a quantidade remanescente desta fase nas amostras de SM4 agiu de forma a diminuir a resistência mecânica à quente das mesmas.

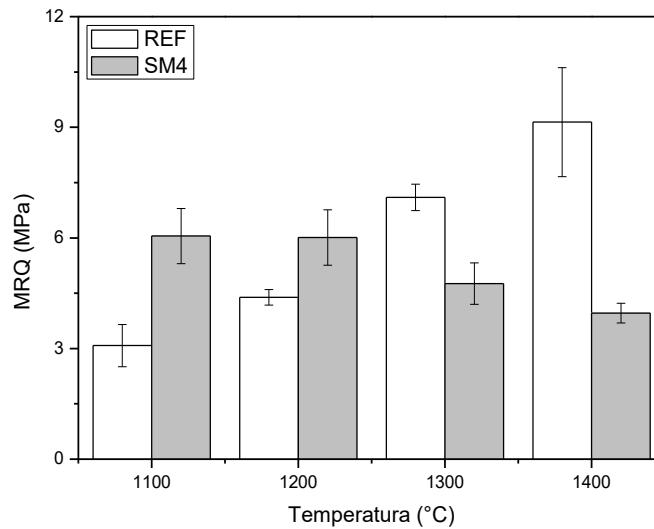


Figura 4.43 Módulo de ruptura a quente (MRQ) de amostras das composições REF e SM4 previamente queimadas nas temperaturas de ensaio por 5 horas.

Mesmo após a queima a 1450°C por 5 horas, a quantidade de fase líquida presente na microestrutura da composição SM4 também prejudicou o desempenho do material durante ciclos de choque térmico, como mostrado na Figura 4.44. Ambas as composições sofreram queda de E, mais acentuadas até o quarto ciclo de choque térmico [Figura 4.44(a)].

Quando a queda percentual de E é observada [Figura 4.44(b)], conclui-se que a composição com SioX-Mag sofreu um maior dano devido aos ciclos de resfriamento brusco. Este dano, observado entre os ciclos 0 e 2, se deu pela presença da fase vítrea, onde as trincas se propagaram com mais facilidade.

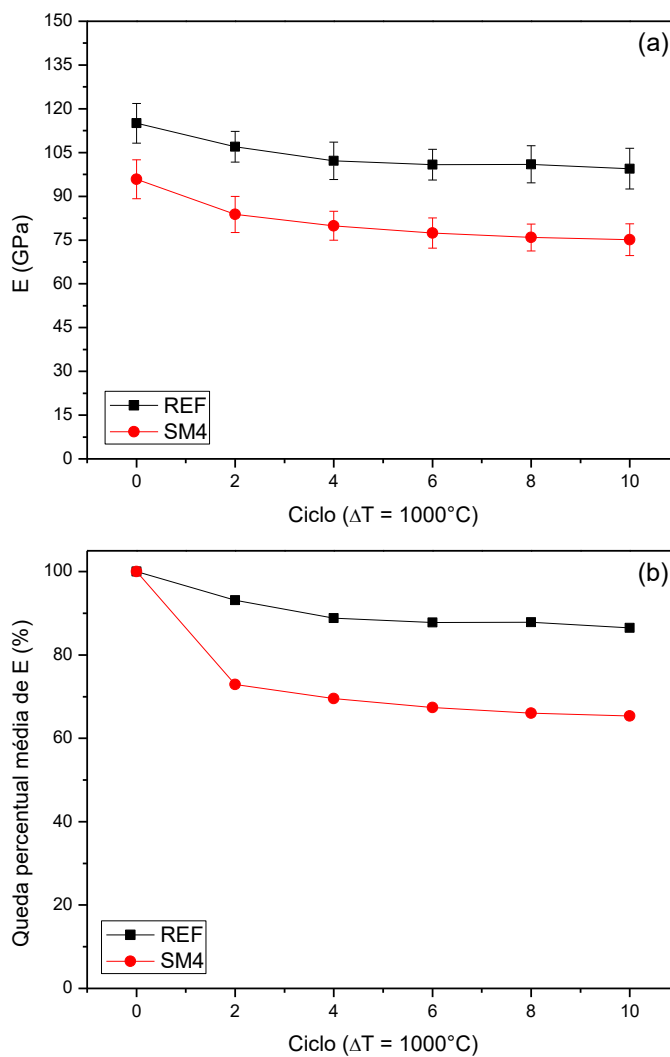


Figura 4.44 Variação média de E (a) e queda percentual de E (b) de amostras das composições REF e SM4 após ciclos de choque térmico de resfriamento, com gradiente de temperatura de 1000°C . As amostras foram previamente queimadas a 1450°C por 5 horas.

4.11.3 O efeito do aditivo à base de microssílica nas variações dimensionais

Embora a sinterização dos concretos ocasione a densificação, e conseqüentemente a retração linear do material, a formação da fase $MgAl_2O_4$, originada da reação entre a alumina e a magnésia, tende a provocar a expansão das amostras [100,186]. Tal efeito pôde ser verificado durante a medida *in situ* da expansão linear. Neste ensaio, amostras previamente calcinadas a 600°C por 5 horas foram aquecidas até 1450°C, e mantidas nesta temperatura por 5 horas. Estes resultados são mostrados na Figura 4.45.

As curvas de porcentual de expansão linear apresentadas na Figura 4.45(a) mostram que ambas as composições apresentaram uma inflexão na curva de expansão linear acima de 1210°C. Ao se analisar as taxas de expansão linear mostradas na Figura 4.45(b), é identificado que a amostra SM4 apresentou uma taxa de retração linear entre 1000°C e 1200°C. Tal retração, que ocorreu na mesma faixa de temperatura em que houve a formação da fase líquida, atuou de forma a compensar a expansão que seria gerada pela formação do espinélio.

Foi registrado um incremento na taxa de expansão vista acima de 1200°C, para ambas as amostras. Tal evento é devido à formação do espinélio nas amostras REF e SM4, juntamente com a formação de mulita na amostra SM4. A seguir, quando o patamar a 1450°C foi dado, a amostra da composição SM4 expandiu-se mais que a amostra REF.

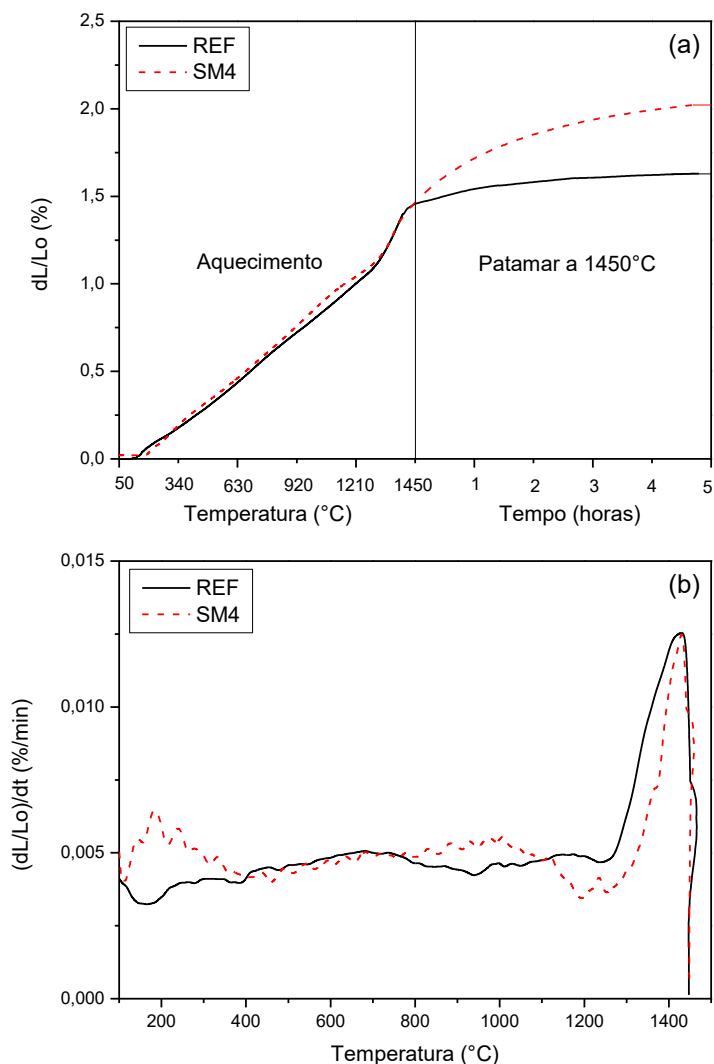


Figura 4.45 Variação linear dimensional (a) e taxa de variação linear dimensional (b) de amostras das composições REF e SM4 previamente calcinadas a 600°C por 5 horas, durante aquecimento até 1450°C, com patamar de 5 horas na temperatura máxima.

Como já observado, a fase líquida existente na amostra SM4 reage com os demais componentes caso seja dado tempo suficiente para que tal processo ocorra. Os efeitos deletérios do líquido formado nas propriedades mecânicas tendem a ser minimizados quando este é consumido. Para favorecer tal

processo, a composição SM4 foi queimada a 1450°C por 24 horas. Para avaliar o efeito do líquido que eventualmente estivesse presente na amostra, a deformação permanente foi avaliada a 1400°C por 24 horas em um ensaio de *creep*, cujos resultados são plotados na Figura 4.46.

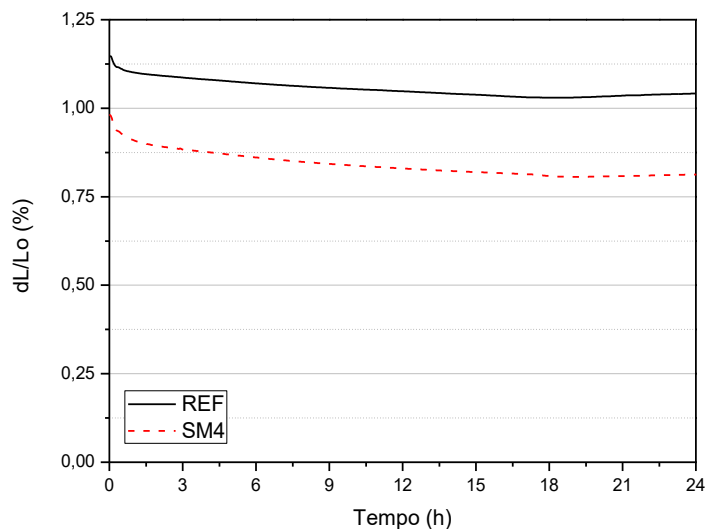


Figura 4.46 Deformação registrada durante teste de *creep* a 1400°C por 24 horas de amostras previamente queimadas a 1450°C por 24 horas. ($\sigma_{\text{aplicado}} = 0,2$ MPa)

De acordo com os resultados obtidos no ensaio de *creep*, pode-se verificar que a expansão linear a 1400°C da amostra da composição SM4 foi inferior à registrada para a composição REF. A deformação máxima registrada para ambas as amostras foi próxima: 0,12% para a composição REF e 0,17% para a composição SM4. Tal resultado demonstra que os efeitos deletérios do líquido presente na composição com Si_xX-Mag podem ser minimizados se o devido tempo for dado ao sistema para que as reações ocorram.

4.11.4 Investigação sobre as possíveis fases formadas

Uma vez que os resultados anteriores apontaram que houve a formação de líquido quando 1 %-p do aditivo SioxX-Mag foi utilizado, as fases que se formariam na matriz das composições REF e SM4 foram identificadas por meio de uma simulação termodinâmica. Para tal simulação, foram considerados somente os sistemas presentes na matriz, cujo tamanho de partícula fosse inferior a 0,6 μm . Utilizando o software FactSage™, e considerando a matriz dos concretos como formadas por elementos do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, as fases obtidas no equilíbrio termodinâmico entre as temperaturas de 600°C e 1500°C foram observadas. A composição química considerada para cada composição é listada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Composições químicas simuladas, com base nas matérias-primas utilizadas na matriz dos concretos (MgO, aluminas reativas, aluminas tabulares $d < 0,6 \mu\text{m}$ e SioxX-Mag)

	REF	SM4
Componentes		(%-p)
Al₂O₃	83,72	83,06
SiO₂	0,13	1,21
MgO	16,15	15,73
TOTAL	100	100

Caso os equilíbrios termodinâmicos da matriz das composições REF e SM4 fossem alcançados, as fases observadas seriam Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita), MgAl_2O_4 (espinélio) e um silicato de estequiometria $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$. Ainda de acordo com a simulação realizada, o primeiro líquido surgiria somente a 1575°C. Na Figura 4.47, a variação das fases presentes de acordo com a temperatura dos sistemas é apresentada.

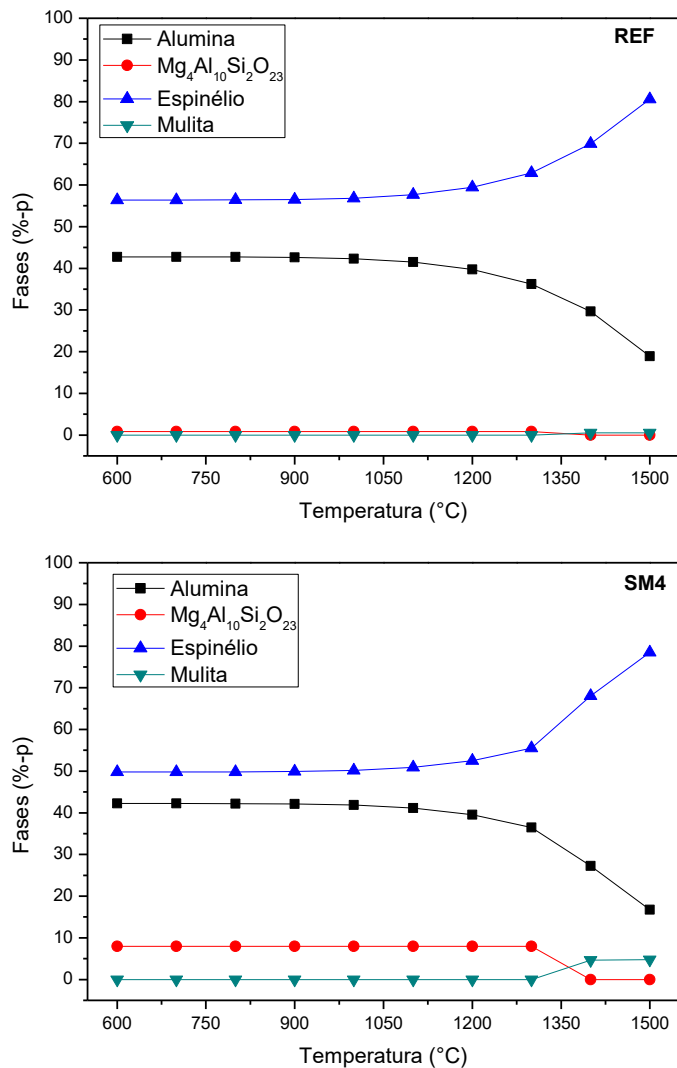


Figura 4.47 Fases previstas na simulação termodinâmica para a composição química da matriz dos concretos REF e SM4. O primeiro líquido para ambas as composições surge a 1575°C.

De acordo com a Figura 4.47, para os dois sistemas, a formação do espinélio envolveu o consumo de alumina. O silicato $Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$ parece decompor, originando mulita, quando a temperatura foi superior a 1275°C. Tais resultados não devem corresponder aos obtidos nos sistemas reais, que foram queimados na temperatura máxima de 1450°C. Devido à menor

homogeneização das matérias primas nos concretos e o tamanho das partículas, foram geradas regiões na microestrutura com composições químicas distintas, impedindo que fosse atingido o equilíbrio termodinâmico nas condições estudadas. A dificuldade de se atingir o equilíbrio termodinâmico foi indicada por outros autores [181] que estudaram concretos contendo microssilica. Devido à presença de microrregiões com composições químicas distintas, outras fases podem ser obtidas. De fato, em outros trabalhos, foi observada a formação de forsterita ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) a 815°C quando sistemas contendo MgO e sílica na razão MgO:SiO₂ superior a 1,25 foram hidratados e posteriormente calcinados [6,106,108]. Nos concretos com SioxX-Mag estudados, a variação da resistência mecânica e porosidade aparente entre as amostras calcinadas a 600°C e 900°C também sugerem que houve a formação de forsterita nas amostras queimadas a 900°C (Figura 4.42).

Ao serem confrontados, os resultados de simulação e as propriedades obtidas para os concretos apontam que o equilíbrio termodinâmico não foi alcançado nas amostras caracterizadas. Devido à menor homogeneização e consequente obtenção de microrregiões com composições químicas distintas, a formação de líquido foi observada acima de 1000°C . Embora tenha sido deletéria às propriedades mecânicas do concreto, o líquido tende a ser consumido progressivamente em reações entre os demais componentes do sistema, possivelmente originando mulita. Desta maneira, progressivas melhorias nas propriedades termomecânicas desta composição devem ocorrer com o tempo de exposição em temperaturas superiores a 1000°C .

De acordo com o estudo realizado, pode-se concluir que a substituição do dispersante polimérico FS 60 pelo SioxX-Mag favoreceu a obtenção de concretos ligados por MgO com maior fluidez inicial e maior resistência à explosão. Adicionalmente, as amostras com SioxX-Mag apresentaram maior resistência mecânica em temperaturas intermediárias. No entanto, a presença de sílica não reagida agiu de forma deletéria nas propriedades termomecânicas que foram avaliadas em temperaturas superiores a 1000°C .

Com o dispersante FS 60 (composição REF), foram obtidas amostras que atingiram estabilidade da microestrutura após queimas a 1450°C por somente 5 horas, enquanto aquelas com SioxX-Mag (composição SM4) ainda apresentaram líquidos após serem queimadas nas mesmas condições. O baixo teor de SiO₂ favoreceu a obtenção de um material contendo como fases majoritárias na matriz a alumina e o espinélio, que apresentou boas propriedades mecânicas após queimas, ou em temperaturas elevadas. Adicionalmente, a composição sem SioxX-Mag apresentou melhor comportamento durante ciclos de choque térmico, e um maior controle da expansão volumétrica durante a queima.

Ao se realizar um balanço entre as propriedades e características obtidas pelo uso do dispersante FS 60 ou SioxX-Mag, pode-se concluir que o dispersante polimérico trouxe mais benefícios, por favorecer a obtenção de materiais mais estáveis e com melhor comportamento termomecânico. Para contornar o efeito da explosão, o controle da curva de aquecimento, o uso de fibras poliméricas [7] ou a síntese de fases do tipo hidrotalcita *in situ* podem reduzir a tendência à explosão destas composições, sem que haja a formação de fases líquidas.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, diferentes aspectos associados à hidratação do MgO na matriz de concretos refratários foram avaliados, baseando-se no modelo cinético de hidratação proposto por Thomas [79]. Este modelo não havia ainda sido usado para fins tecnológicos, o que caracteriza uma vertente inédita deste presente trabalho. Os resultados apontaram que o controle cinético da reação da magnésia com água pode conduzir a um efeito ligante, originado pelo hidróxido de magnésio formado. Desta forma, concretos no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sem os ligantes tradicionais, como o cimento de aluminato de cálcio, foram obtidos, apontando assim uma nova aplicação tecnológica para o MgO.

A granulometria e reatividade das magnésias exerceram um papel importante no processo de hidratação. Ao se variar o tamanho das partículas ou a sua reatividade, o número de sítios favoráveis à hidratação também foram modificados. Por isso, magnésias mais reativas ou com maior quantidade de sítios por partícula hidrataram mais rapidamente, limitando o crescimento dos cristais de brucita.

A elevação da temperatura catalisou o crescimento dos cristais de brucita. Por meio da medida do módulo elástico *in situ* de amostras de concretos contendo MgO durante a secagem a 110°C , o efeito do crescimento acelerado foi observado. Inicialmente, os cristais preencheram os vazios e promoveram a elevação do módulo elástico. Com o contínuo crescimento dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, trincas foram geradas na microestrutura do concreto e quedas em E foram observadas. Os maiores danos foram identificados quando núcleos mais esparsos foram formados.

O estudo demonstrou que a formação de cristais de brucita pôde ser controlada por meio da ativação de sítios de nucleação. Os ácidos fórmico, acético e propanoico foram utilizados como ativadores destes sítios, permitindo que a densidade de núcleos fosse variada. Quanto maior foi o tamanho da molécula do ácido carboxílico utilizada, maior foi o grau de hidratação atingido

e maiores foram os danos observados nos concretos, devido à formação esparsa dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Com o uso do ácido fórmico, foi possível limitar o crescimento da brucita durante a secagem dos concretos. Desta maneira, concretos preparados com ácido fórmico sofreram menores danos devido à hidratação. Quando o uso deste ácido foi associado às magnésias M30 < 212 μm ou QMAG 200 AR, o trincamento das amostras foi completamente eliminado.

A explosão das amostras em temperaturas próximas a 400°C durante o primeiro ciclo de aquecimento foi associada à eliminação de vapores oriundos da decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e da dessorção do ácido carboxílicos. Para evitar tal problema, a formação *in situ* de fases do tipo hidrotalcita por meio da reação entre MgO e alumina hidratável se mostrou uma solução interessante. Além de promover a formação de uma microestrutura mais permeável em temperaturas que antecedem 400°C, as fases do tipo hidrotalcita contornam os problemas que as atuais soluções tecnológicas contra a explosão acarretam. Adicionalmente, a interface altamente reativa gerada entre as partículas de MgO e Al_2O_3 podem favorecer a formação mais efetiva do espinélio (MgAl_2O_4). O uso de um aditivo a base de microsilica também permitiu que concretos ligados com MgO não explodissem durante o aquecimento. Embora este aditivo tenha também favorecido a fluidez dos concretos, a formação de fase líquida acima de 1000°C prejudicou as propriedades termomecânicas das composições avaliadas.

Os resultados obtidos neste trabalho puderam ser justificados pelo modelo cinético proposto por Thomas [79]. Seguindo este modelo, e utilizando como principais técnicas a medida de E *in situ*, a termogravimetria e o módulo de ruptura, um sistema ligante baseado em MgO pôde ser desenvolvido. Com base nos resultados, sugere-se como inédita aplicação tecnológica o sistema formado pela magnésia M30 < 212 μm em associação com o ácido fórmico como ligante alternativo ao cimento de aluminato de cálcio, em concretos aluminosos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se no presente estudo, sugere-se como tópicos a serem estudados:

- (i) Estudos complementares baseados em simulações em dinâmica molecular, de forma a se demonstrar as interações de adsorção dos ácidos carboxílicos e a consequente ativação dos sítios favoráveis à nucleação de brucita na superfície do MgO;
- (ii) Uso de ácidos carboxílicos como ativadores de sítios de hidratação nos demais óxidos de metais alcalinos terrosos, como BeO e CaO, visando a obtenção de hidróxidos de morfologias distintas e com tamanhos de cristais controlados;
- (iii) Avaliação da utilização do ácido fórmico em refratários contendo doloma, de forma a se controlar a hidratação desta matéria-prima. Caso isso seja possível, uma nova classe de produtos, ligados por MgO e CaO, poderá ser proposta;
- (iv) Caracterização detalhada dos concretos contendo MgO, alumina hidratável e ácido fórmico, investigando como ocorre a formação de espinélio na microestrutura e quais suas implicações nas propriedades termomecânicas e termoquímicas do refratário;
- (v) Avaliação do uso do sistema ligante formado por MgO e ácido fórmico em refratários moldados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sugita, K. Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry. **Nippon Steel Technical Report**, n. 98, p. 8–17, 2008.
- [2] Durán, T.; Pena, P.; et al. Interactions in Calcium Aluminate Cement (CAC)-Based Castables Containing Magnesia-Part II: Hydration-Dehydration Behavior of CAC and their Mixtures with Dead-Burned and Reactive-Grade MgO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 909–917, 2011.
- [3] Semler, C.E. The Advancement of Refractories Technology never stops. **Refractories Worldforum**, v. 6, n. 4, p. 27–33, 2014.
- [4] Amaral, L.F.; Oliveira, I.R.; et al. Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1537–1542, 2011.
- [5] Salomão, R.; Bittencourt, L.R.M.; et al. A novel magnesia based binder (MBB) for refractory castables. **Interceram**, v. 58, p. 21–24, 2009.
- [6] Souza, T.M.; Luz, A.P.; et al. Phosphate chemical binder as an anti-hydration additive for Al₂O₃-MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1503–1512, 2014.
- [7] Souza, T.M.; Luz, A.P.; et al. Acetic acid role on magnesia hydration for cement-free refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 4, p. 1233–1241, 2014.
- [8] Salomão, R.; Villas Bôas, M.O.C.; et al. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1393–1399, 2011.
- [9] Souza, T.M.; Luz, A.P.; et al. In situ elastic modulus evaluation of Al₂O₃-MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1699–1707, 2014.
- [10] Lee, W.E.; Vieira, W.; et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [11] Salomão, R.; Pandolfelli, V.C. Efeito da adição de microssílica na hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 43–48, 2008.
- [12] Sandberg, B.; Mosberg, T. Use of Elkem Microsilica in binder systems for ultra-low cement castables and basic , “cement-free” castables. **Ceramic Transactions**, v. 4, p. 1–14, 1989.
- [13] Souza, T.M.; Braulio, M.A.L.; et al. Novel technological route to overcome the challenging magnesia hydration of cement-free alumina castables. **Refractories Worldforum**, v. 5, n. 1, p. 93–98, 2012.
- [14] Boch, P.; Nièpce, J.-C. **Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications**. London: ISTE Ltd., 2006.
- [15] The Technical Association of Refractories of Japan **Refractory**

Handbook. Tokyo: The Technical Association of Refractories of Japan, 1998.

[16] Garbers-Craig, A.M. Presidential address: How cool are refractory materials? **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 108, p. 1–16, 2008.

[17] Schacht, C.A. (org. . **Refractories Handbook.** New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

[18] Ortega, S.; Pileggi, R.G.; et al. Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. **Cerâmica**, v. 43, p. 183–189, 1997.

[19] Parr, C., Auvray, J.-M., et al. A review of refractory bond systems for monolithic castable refractories. In: **Proceedings of the Fiftieth Annual Symposium on Refractories.** St. Louis: The American Ceramic Society, 2014, p. 18–35.

[20] Lee, W.E.; Moore, R.E. Evolution of in situ refractories in the 20th century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385–1410, 1998.

[21] Garcia, J.R.; Oliveira, I.R. De; et al. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 42–56, 2007.

[22] Fernández-Jiménez, A.; Vázquez, T.; et al. Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: a microstructural characterization. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1297–1303, 2011.

[23] Ismael, M.R.; Polito, L.A.; et al. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, p. 142–146, 2007.

[24] Oliveira, I.R.; Garcia, J.R.; et al. Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 20–28, 2007.

[25] Hipendinger, N.E.; Scian, A.N.; et al. Magnesia–ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 157–164, 2004.

[26] Reddy, N.K. Properties of silicate-bonded silicon carbide refractories. **Materials Letters**, v. 47, n. February, p. 305–307, 2001.

[27] Salomão, R.; Pandolfelli, V.C. Microsilica addition as an antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 6, p. 9301–9309, 2007.

[28] Wilson, A.D.; Nicholson, J.W. **Acid-base cements: Their biomedical and industrial applications.** New York: Cambridge University Press, 1993.

[29] Parya, T.K.; Pratihari, M.; et al. Combined effect of aluminium oxychloride binder and boehmite gel additive on tabular alumina based no-cement high

alumina refractory castable . **Journal of The Australian Ceramic Society**, v. 49, n. 2, p. 113–121, 2013.

[30] Ismael, M.R.; Valenzuela, F.A.O.; et al. Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal. **Cerâmica**, v. 53, p. 314–318, 2007.

[31] Karami, A. Study on modification of colloidal silica surface with magnesium ions. **Journal of colloid and interface science**, v. 331, n. 2, p. 379–83, 2009.

[32] Anjos, R.D.; Ismael, M.R.; et al. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. **Ceramics International**, v. 34, p. 165–171, 2008.

[33] Nouri-Khezrabad, M.; Braulio, M.A.L.; et al. Nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3479–3497, 2013.

[34] Luz, A.P.; Santos, T.; et al. High-alumina boron-containing refractory castables. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 6, p. 977–983, 2014.

[35] Salomão, R.; Arruda, C.C.; et al. Novel insights into MgO hydroxylation: Effects of testing temperature, samples' volume and solid load. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14809–14815, 2014.

[36] Hattori, H. Heterogeneous Basic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 537–558, 1995.

[37] Yang, X.; Wang, Y.; et al. Enhanced Hydrogen Production by Steam Reforming of Acetic Acid over a Ni Catalyst Supported on Mesoporous MgO. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, p. 2198–2203, 2016.

[38] Dehua, D.; Chuanmei, Z. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1365–1371, 1999.

[39] Mo, L.; Deng, M.; et al. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 1–12, 2014.

[40] Perera, D.C.; Hewage, J.W.; et al. Theoretical study of catalytic decomposition of acetic acid on MgO nanosurface. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1064, p. 1–6, 2015.

[41] Mastronardo, E.; Bonaccorsi, L.; et al. Efficiency improvement of heat storage materials for MgO/H₂O/Mg(OH)₂ chemical heat pumps. **Applied Energy**, v. 162, p. 31–39, 2016.

[42] Zamengo, M.; Ryu, J.; et al. Chemical Heat Storage of Thermal Energy from a Nuclear Reactor by Using a Magnesium Hydroxide/Expanded Graphite Composite Material. **Energy Procedia**, v. 71, n. 71, p. 293–305, 2015.

[43] Shkatulov, A.; Aristov, Y. Modification of magnesium and calcium hydroxides with salts: An efficient way to advanced materials for storage of middle-temperature heat. **Energy**, v. 85, p. 667–676, 2015.

[44] Shkatulov, A.; Krieger, T.; et al. Doping Magnesium Hydroxide with

Sodium Nitrate: A New Approach to Tune the Dehydration Reactivity of Heat-Storage Materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 19966–19977, 2014.

[45] Pan, Z.; Zhao, C.Y. Dehydration/hydration of MgO/H₂O chemical thermal storage system. **Energy**, v. 82, p. 611–618, 2015.

[46] Amaral, L.F.; Oliveira, I.R.; et al. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 1047–1054, 2010.

[47] Langel, W.; Parrinello, M. Hydrolysis at stepped MgO surfaces. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 3, p. 504–507, 1994.

[48] Lindsay, R., Daniels, B. G., et al. Geometry of adsorbates on metal oxide surfaces. In: DP Woodruff (Ed.); **Chemical Physics of Solid Surfaces Volume 9: Oxide Surfaces**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., v.9.2001, p. 199–255.

[49] Ito, T.; Kuramoto, M.; et al. Active sites for hydrogen adsorption on magnesium oxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 22, p. 4411–4416, 1983.

[50] Peng, X.D.; Barteau, M.A. Acid-base properties of model magnesium oxide surfaces. **Langmuir**, v. 7, n. 7, p. 1426–1431, 1991.

[51] Pacchioni, G. Theory of point defects at the MgO surface. In: DP Woodruff (Ed.); **The Chemical Physics of Solid Surfaces - Vol. 9: Oxide Surfaces**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001, p. 94–135.

[52] Coluccia, S., Tench, A. Spectroscopic Studies of Hydrogen Adsorption on Highly Dispersed MgO. In: **Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis: Studies in Surface Science and Catalysis**. Tokyo: Elsevier, v.7, part B.1981, p. 1154–1169.

[53] Lyklema, J. Adsorption at the solid-gas interface. In: J. J. Lyklema, A de Keizer, et al. (Ed.); **Solid-liquid interfaces**. Amsterdam: Elsevier, v.2.1995, p. 1–118.

[54] Wu, M.-C.; Goodman, D.W. Acid/base properties of MgO studied by high resolution electron energy loss spectroscopy. **Catalysis Letters**, v. 15, n. 1-2, p. 1–11, 1992.

[55] Scorza, E.; Birkenheuer, U.; et al. The oxygen vacancy at the surface and in bulk MgO: An embedded-cluster study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 22, p. 9645, 1997.

[56] Mourão, M.B.; Yokoji, A.; et al. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração - ABM, 2011.

[57] Shand, M.A. **The Chemistry and Technology of Magnesia**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

[58] Bhatti, A.S.; Dollimore, D.; et al. Magnesia from Seawater: A Review. **Clay Minerals**, v. 19, n. 5, p. 865–875, 1984.

[59] Liu, B.; Thomas, P.S.; et al. A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia. **Journal of Thermal**

Analysis and Calorimetry, v. 88, n. 1, p. 145–149, 2007.

[60] Marietta, M. Grades of Magnesium Oxide and Magnesium Hydroxide. p. 1, 2013.

[61] Silva, W.M.; Aneziris, C.G.; et al. Effect of alumina and silica on the hydration behavior of magnesia-based refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 12, p. 4218–4225, 2011.

[62] Salomão, R.; Amaral, L.F.; et al. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 56, p. 135–140, 2010.

[63] Kitamura, A.; Onizuka, K.; et al. Hydration characteristics of Magnesia. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 3–11, 1996.

[64] Souza, T.M. **Módulo elástico como ferramenta para o acompanhamento de transformações “in situ” e desenvolvimento de concretos refratários**. Tese de Doutorado: Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

[65] Wang, H.; Sichen, D. Improvement of Resistance to Slag Penetration in Magnesia-Based Refractory with Colloidal Alumina Addition II by Means of a Proper Particle Size Distribution of MgO. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 3, p. 1858–1865, 2016.

[66] Yamaoka, S.; Fukunaga, O.; et al. Phase Equilibrium in the System MgO-H₂O at High Temperatures and Very High Pressures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 4, p. 179–181, 1970.

[67] John DuNann Winter **An introduction to igneous and metamorphic petrology**. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2001.

[68] Mitev, P.D.; Gajewski, G.; et al. Anharmonic OH vibrations in brucite: Small pressure-induced redshift in the range 0-22 GPa. **American Mineralogist**, v. 94, n. 11-12, p. 1687–1697, 2009.

[69] Fruhwirth, O.; Herzog, G.W.; et al. Dissolution and hydration kinetics of MgO. **Surface Technology**, v. 24, p. 301–317, 1985.

[70] Rocha, S.D.; Mansur, M.B.; et al. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 79, n. 8, p. 816–821, 2004.

[71] Liu, J.P.; Wang, Y.J.; et al. Modeling hydration process of magnesia based on nucleation and growth theory: The isothermal calorimetry study. **Thermochimica Acta**, v. 550, p. 27–32, 2012.

[72] Salomão, R.; Bittencourt, L.R.M.; et al. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 803–810, 2007.

[73] Salomão, R.; Arruda, C.C.; et al. A systemic investigation on the hydroxylation behavior of caustic magnesia and magnesia sinter. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13998–14007, 2015.

[74] Thomas, J.J.; Musso, S.; et al. Kinetics and activation energy of magnesium oxide hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97,

n. 1, p. 275–282, 2014.

[75] Cahn, J.W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. **Acta Metallurgica**, v. 4, p. 449–459, 1956.

[76] Durán, T.; Pena, P.; et al. Interactions in calcium aluminate cement (CAC)-based castables containing magnesia. Part I: hydration-dehydration behavior of MgO in the absence of CAC. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 902–908, 2011.

[77] Sharma, R.; McKelvy, M.J.; et al. In-situ nanoscale observations of the Mg(OH)₂ dehydroxylation and rehydroxylation mechanisms. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 25-26, p. 2711–2729, 2004.

[78] Sasahara, A.; Murakami, T.; et al. Hydration of MgO (100) Surface Promoted at <011> Steps. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 15, p. 8250–8257, 2015.

[79] Thomas, J.J. A New Approach to Modeling the Nucleation and Growth Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 10, p. 3282–3288, 2007.

[80] Jäggle, E. a.; Mittemeijer, E.J. The kinetics of grain-boundary nucleated phase transformations: Simulations and modelling. **Acta Materialia**, v. 59, n. 14, p. 5775–5786, 2011.

[81] Láska, M.; Valtýni, J.; et al. Influence of pH on the crystal size distribution of Mg(OH)₂ prepared by the hydration of MgO. **Crystal Research and Technology**, v. 28, n. 7, p. 931–936, 1993.

[82] Birchal, V.S.S.; Rocha, S.D.F.; et al. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1629–1633, 2000.

[83] Matabola, K.P.; Merwe, E.M. van der; et al. The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 12, p. 1569–1574, 2010.

[84] Feitknecht, W.; Braun, H. Der mechanismus der hydratation von magnesiumoxid mit wasserdampf. **Helvetica Chimica Acta**, v. 50, n. 7, p. 2040–2053, 1967.

[85] Eubank, W.R. Calcination studies of magnesium oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 34, n. 8, p. 225–229, 1951.

[86] Chau, C.K.; Li, Z. Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1640–1645, 2008.

[87] Glasson, D.R. Reactivity of lime and related oxides. IX. Hydration of magnesium oxide. **Journal of Applied Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 119–123, 1963.

[88] Santos, A.M., Paiva, A.E.M., et al. Efeito de agentes antihidratantes para o MgO. In: **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 2012,

[89] Filippou, D.; Katiforis, N.; et al. On the kinetics of magnesia hydration in

magnesium acetate solutions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 4, p. 322–328, 1999.

[90] Salomão, R.; Pandolfelli, V.C. The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: Calcium aluminate cement and hydratable alumina. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3117–3124, 2009.

[91] Salomão, R.; Villas-Bôas, M.O.C.; et al. Hidratação do óxido de magnésio em presença de alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 56, p. 305–310, 2010.

[92] Brady, G.S.; Clauser, H.R.; et al. **Materials Handbook**. New York: McGraw-Hill, 2006.

[93] Ghanbari Ahari, K.; Sharp, J.; et al. Hydration of refractory oxides in castable bond systems—I: alumina, magnesia, and alumina–magnesia mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 4, p. 495–503, 2002.

[94] Ye, G.; Troczynski, T. Hydration of hydratable alumina in the presence of various forms of MgO. **Ceramics International**, v. 32, n. 3, p. 257–262, 2006.

[95] Salomão, R.; Milena, L.M.; et al. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3063–3070, 2011.

[96] He, Y.; Ye, G.; et al. Hydration Behaviour of Magnesia in Binder Systems for Basic Castables. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 43, n. 2, p. 173–176, 2004.

[97] Ye, G.; Troczynski, T. Effect of magnesia on strength of hydratable alumina-bonded castable refractories. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 3921–3926, 2005.

[98] Ghanbari Ahari, K.; Sharp, J.H.; et al. Hydration of refractory oxides in castable bond systems—II: alumina–silica and magnesia–silica mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 16, p. 3071–3077, 2003.

[99] Arruda, C.C.; Cardoso, P.H.L.; et al. Hydrotalcite (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O): A Potentially Useful Raw Material for Refractories. **Interceram**, v. 62, n. 3, p. 2–6, 2013.

[100] Zhang, S.; Lee, W.E. Spinel-Containing Refractories. In: CA (org. . Schacht (Ed.); **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker, v.3.2004, p. 215–256.

[101] Díaz, L.A.; Torrecillas, R.; et al. Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4623–4631, 2007.

[102] Cherepanova, S. V.; Leont'eva, N.N.; et al. Structure of oxides prepared by decomposition of layered double Mg–Al and Ni–Al hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 225, p. 417–426, 2015.

[103] Zhang, T.; Cheeseman, C.R.; et al. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 4, p. 439–442, 2011.

- [104] Mitsuda, T.; Taguchi, H. Formation of magnesium silicate hydrate and its crystallization to talc. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 3, p. 223–230, 1977.
- [105] Brew, D.R.M.; Glasser, F.P. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 1, p. 85–98, 2005.
- [106] Szczerba, J.; Prorok, R.; et al. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO₂–H₂O system. **Thermochemica Acta**, v. 567, p. 57–64, 2013.
- [107] Szczerba, J., Prorok, R., et al. Influence of microsilica on mechanical properties of basic castables. In: D Goski, J Smith (Ed.); **UNITECR 2013: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories**. Victoria: Wiley, v.1.2013, p. 927–932.
- [108] Kalousek, G.L.; Mui, D. Studies on Formation and Recrystallization of Intermediate Reaction Products in the System Magnesia-Silica-Water. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, n. 2, p. 38–42, 1954.
- [109] Matabola, K.P. **The effects of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós Graduação em Química - University of South Africa, 2006.
- [110] Fedoročková, A.; Raschman, P. Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 265–272, 2008.
- [111] Raschman, P.; Fedoročková, A. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 3-4, p. 403–412, 2004.
- [112] Castellan, G.W. **Physical chemistry**. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1983.
- [113] Gheisi, A.; Sternig, A.; et al. Thin water films and magnesium hydroxide fiber growth. **RSC Adv.**, v. 5, n. 100, p. 82564–82569, 2015.
- [114] Wang, W.; Qiao, X.; et al. The Role of Acetic Acid in Magnesium Oxide Preparation via Chemical Precipitation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1697–1699, 2008.
- [115] Guo, H.; Pei, Y.; et al. Preparation of Mg(OH)₂ with caustic calcined magnesia through ammonium acetate circulation. **Hydrometallurgy**, v. 152, p. 13–19, 2015.
- [116] Pivinskii, Y.E. Hydration, rheological, and bonding properties of water suspensions of periclase. **Refractories**, v. 25, n. 11-12, p. 679–687, 1984.
- [117] Stone, F.S.; Garrone, E.; et al. Surface properties of alkaline earth oxides as studied by UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 13, n. 3-4, p. 331–346, 1985.
- [118] Spitz, R.N.; Barton, J.E.; et al. Characterization of the surface acid-base properties of metal oxides by titration/displacement reactions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 4067–4075, 1986.

- [119] Sugiyama, S.; Sato, K.; et al. Ketones from carboxylic acids over supported magnesium oxide and related catalysts. **Catalysis Letters**, v. 14, n. 1, p. 127–133, 1992.
- [120] Mekhemer, G.; Halawy, S.; et al. Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: in situ Fourier transform infrared spectroscopy and kinetic studies. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 1, p. 109–122, 2005.
- [121] León, M.; Faba, L.; et al. Consequences of MgO activation procedures on its catalytic performance for acetone self-condensation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 796–804, 2014.
- [122] Sharma, Y.C.; Singh, B.; et al. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1309–1324, 2011.
- [123] Babaie, M.; Sheibani, H. Nanosized magnesium oxide as a highly effective heterogeneous base catalyst for the rapid synthesis of pyranopyrazoles via a tandem four-component reaction. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 159–162, 2011.
- [124] Peng, X.D.; Barteau, M.A. Spectroscopic characterization of surface species derived from HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOCH₃, and C₂H₂ on MgO thin film surfaces. **Surface Science**, v. 224, p. 327–347, 1989.
- [125] Lintuluoto, M.; Nakatsuji, H.; et al. Theoretical study of the decomposition of HCOOH on an MgO(100) surface. **Surface Science**, v. 429, n. 1-3, p. 133–142, 1999.
- [126] Taglauer, E.; Heiland, W. Surface analysis with low energy ion scattering. **Applied Physics**, v. 9, n. 4, p. 261–275, 1976.
- [127] Onishi, H.; Egawa, C.; et al. Adsorption of Na atoms and oxygen-containing molecules on MgO(100) and (111) surfaces. **Surface Science**, v. 191, n. 3, p. 479–491, 1987.
- [128] Domen, K.; Yamamoto, H.; et al. Sum-frequency generation and temperature-programed desorption studies of formic acid on MgO(001) surfaces. **Applied Physics A Materials Science and Processing**, v. 60, n. 2, p. 131–135, 1995.
- [129] Peng, X.D.; Barteau, M.A. Dehydration of carboxylic acids on the MgO(100) surface. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 5-6, p. 395–402, 1991.
- [130] Mercier, J.P.; Zambelli, G.; et al. **Traité des Matériaux 1: Introduction à la science des matériaux**. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2002.
- [131] Mittemeijer, E.J. **Fundamentals of Materials Science**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [132] Lima, L.F.C.P.; Godoy, a. L.E.; et al. Elastic modulus of porous Ce-TZP ceramics. **Materials Letters**, v. 58, n. 1-2, p. 172–175, 2004.
- [133] Wei, J.; Pećanac, G.; et al. Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15371–15380, 2014.

- [134] Luz, a. P.; Huger, M.; et al. Hot elastic modulus of Al₂O₃–SiC–SiO₂–C castables. **Ceramics International**, v. 37, n. 7, p. 2335–2345, 2011.
- [135] Matsumoto, T.; Nose, T.; et al. Measurement of High-Temperature Elastic Properties of Ceramics Using a Laser Ultrasonic Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1521–1525, 2004.
- [136] Goto, T.; Anderson, O.L. Apparatus for measuring elastic constants of single crystals by a resonance technique up to 1825 K. **Review of Scientific Instruments**, v. 59, n. 8, p. 1405, 1988.
- [137] Luz, A.P.; Santos, T.; et al. Thermal shock damage evaluation of refractory castables via hot elastic modulus measurements. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6189–6197, 2013.
- [138] Auvray, J.-M.; Gault, C.; et al. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina–magnesia refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 12, p. 3489–3496, 2007.
- [139] Nonnet, E.; Lequeux, N.; et al. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 8, p. 1575–1583, 1999.
- [140] Bradt, R.C. Elastic Moduli, Strength and Fracture Characteristics of Refractories. **Key Engineering Materials**, v. 88, p. 165–192, 1993.
- [141] Pereira, A.H.A.; Musolino, B.; et al. Algoritmo para determinação do amortecimento de materiais cerâmicos pela técnica das frequências naturais de vibração via excitação por impulso. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 229–237, 2012.
- [142] Pickett, G. Equations for computing elastic constants from flexural and torsional resonant frequencies of vibration of prisms and cylinders. **Proceedings of American Society for Testing and Materials**, v. 45, p. 846–865, 1945.
- [143] Souza, T.M.; Braulio, M.A.L.; et al. Systemic analysis of MgO hydration effects on alumina – magnesia refractory castables. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 3969–3976, 2012.
- [144] Magnesita Sintered Magnesia M-30 B Technical Data Sheet. p. 1–3, 2011.
- [145] Kippax, P. Measuring particle size using modern Laser Diffraction Techniques. **China Coatings Journal**, p. 30–36, 2008.
- [146] Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. **Matériaux et Constructions**, v. 6, n. 3, p. 239–245, 1973.
- [147] Almatis Tabular Alumina T60 / T64 Global Product Data. p. 1–4, 2014.
- [148] Almatis Reactive Aluminas for Refractory Applications. p. 1–2, 2014.
- [149] Sako, E.Y.; Pandolfelli, V.C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 127–143, 2014.
- [150] Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.; et al. Novel rheometer for refractory

- castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 79, p. 54–58, 2000.
- [151] ASTM Standard test method for measuring consistency of castable refractory using a flow table (ASTM C1445-07). p. 1–5, 2007.
- [152] ASTM International Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Sonic Resonance (E1875-13). p. 1–9, 2013.
- [153] ASTM International Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories (C133-97). p. 1–6, 2003.
- [154] Innocentini, M.D.M.; Cardoso, A.; et al. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables. **Journal of American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1146–1148, 2003.
- [155] ASTM Standard Test Method for Modulus of Rupture of Refractory Materials at Elevated Temperatures (C583-15). p. 1–6, 2015.
- [156] Machlin, E.S. **An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science**. Oxford: Elsevier, 2007.
- [157] Schwaiger, R.; Schneider, J.; et al. Hydration of magnesia cubes: a helium ion microscopy study. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 7, p. 302–309, 2016.
- [158] Souza, T.M.; Braulio, M.A.L.; et al. Módulo elástico como ferramenta para avaliação da hidratação da magnésia e dos processamento de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 301–312, 2012.
- [159] Chen, D.T.Y.; Fong, P.H. Thermal analysis of magnesium hydroxide. **Journal of Thermal Analysis**, v. 12, n. 1, p. 5–13, 1977.
- [160] Xu, C.; Koel, B.E. Adsorption and reaction of CH₃COOH and CD₃COOD on the MgO(100) surface: A Fourier transform infrared and temperature programmed desorption study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 102, n. 20, p. 8158, 1995.
- [161] Yamamoto, H.; Watanabe, N.; et al. Adsorption and decomposition of formic acid on MgO(001) surface as investigated by temperature programmed desorption and sum-frequency generation spectroscopy: Recurrence induced defect sites. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 11, p. 4734, 1997.
- [162] Newsome, D.S. The Water-Gas Shift Reaction. **Catalysis Reviews**, v. 21, n. 2, p. 275–318, 1980.
- [163] Shido, T.; Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO₂. **Journal of Catalysis**, v. 141, n. 1, p. 71–81, 1993.
- [164] Lide, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005**. CRC Press, 2005.
- [165] McKelvy, M.J.; Sharma, R.; et al. Magnesium hydroxide dehydroxylation: In situ nanoscale observations of lamellar nucleation and growth. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 921–926, 2001.
- [166] Bearat, H.; Mckelvy, M.J.; et al. Magnesium Hydroxide Dehydroxylation/

Carbonation Reaction Processes: Implications for Carbon Dioxide Mineral Sequestration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 4, p. 742–748, 2002.

[167] Bjorn, M., Peng, H., et al. Cement free MgO castables: part I: Flow, setting and slaking. In: **Proceedings of UNITECR 2013**. 2013, p. 881–886.

[168] Peng, H., Ning, L., et al. Development of cement-free basic castables by controlling MgO hydration behaviour. In: **14th Biennial Worldwide Congress UNITECR2015**. v.1.2003, p. 1–5.

[169] Zümreoglu-Karan, B.; Ay, A. Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, v. 66, n. 1, p. 1–10, 2012.

[170] MacKenzie, K.J.D.; Meinhold, R.H.; et al. 27Al and 25Mg solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of hydrotalcite and its thermal decomposition sequence. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 12, p. 1263, 1993.

[171] Nishimura, S.; Takagaki, A.; et al. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2026–2842, 2013.

[172] Valcheva - Traykova, M.L.; Davidova, N.P.; et al. Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 2157–2162, 1993.

[173] Pesic, L.; Salipurovic, S.; et al. Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 10, p. 1069, 1992.

[174] Rives, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, n. 1-3, p. 19–25, 2002.

[175] Xu, C.; Koel, B.E. Adsorption and reaction of CH₃COOH and CD₃COOD on the MgO(100) surface: A Fourier transform infrared and temperature programmed desorption study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 102, n. 20, p. 8158, 1995.

[176] Senanayake, S.D.; Stacchiola, D.; et al. Probing the reaction intermediates for the water–gas shift over inverse CeO_x/Au(111) catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 392–400, 2010.

[177] Ball, M.C.; Taylor, H.F.W. The Dehydration of Brucite. **Mineralogical Magazine**, v. 32, n. 253, p. 754–766, 1961.

[178] Green, J. Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 3, p. 637–651, 1983.

[179] Wang, J.; Novaro, O.; et al. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol–gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO. **Materials Letters**, v. 35, n. 5-6, p. 317–323, 1998.

[180] Tripathi, H.S.; Mukherjee, B.; et al. Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity. **Ceramics International**,

v. 29, n. 8, p. 915–918, 2003.

[181] Sandberg, B., Myhre, B., et al. Castables in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂. In: **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories**. Kyoto: 1995, p. 3–11.

[182] Myhre, B. Microsilica in refractory castables- How does microsilica quality influence performance? In: **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories**. 2005, p. 1–5.

[183] Materials, E.A.S. SioxX-Mag - Product Data Sheet. n. 1, p. 1, 2015.

[184] Peng, H., Myhre, B., et al. Cement free MgO Castables Part II: Strength and Explosion Resistance. In: **Proceedings of UNITECR 2013**. 2013, p. 887–892.

[185] Hundere, A., Myhre, B., et al. Magnesium-Silicate-Hydrate bonded MgO-Al₂O₃ castables. In: **Proceedings of the Annual Conference of Metallurgists**. Quebec: 1999, p. 2–7.

[186] Sako, E.Y.; Braulio, M. a. L.; et al. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al₂O₃-MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2243–2251, 2012.