

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

**EFEITO QUÍMICO DE ADITIVOS EM SUSPENSÕES AQUOSAS DE
MAGNÉSIA PARA POTENCIAIS APLICAÇÕES EM CONCRETOS
REFRATÁRIOS**

Ana Maria dos Santos

**São Carlos
2015**

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

**EFEITO QUÍMICO DE ADITIVOS EM SUSPENSÕES AQUOSAS DE
MAGNÉSIA PARA POTENCIAIS APLICAÇÕES EM CONCRETOS
REFRATÁRIOS**

Ana Maria dos Santos

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Ernandes Macedo Paiva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237eq

Santos, Ana Maria dos.

Efeito químico de aditivos em suspensões aquosas de magnésia para potenciais aplicações em concretos refratários / Ana Maria dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2015.

173 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Materiais refratários. 2. Concretos refratários. 3. Óxido de magnésio. 4. Hidratação. 5. Aditivos. I. Título.

CDD: 620.143 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial ao meu esposo Antonio Ernandes Macedo Paiva e aos meus filhos André Luís e Luís Guilherme.

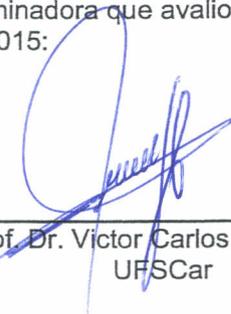
VITAE DO CANDIDATO

- Mestre em Ciência (Físico-Química) pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, USP (2003).
- Especialista do Programa Educação de Jovens e Adultos -ProEJA pelo Instituto Federal do Maranhão – IFMA (2009).
- Licenciada em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (1999).

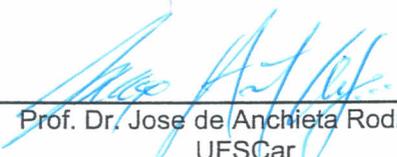


Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Ana Maria dos Santos, realizada em 05/02/2015:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar



Prof. Dr. Jose de Anchieta Rodrigues
UFSCar



Dra. Mariana de Albuquerque Lima Braulio
ALCOA



Dra. Vânia Regina Salvini
USP



Dra. Ana Paula da Luz
Petrobras

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli pela orientação e confiança na execução deste trabalho e suporte de infraestrutura e laboratorial durante minha estadia por um ano no GEMM no início deste trabalho e testes posteriores.

Ao meu Co-orientador, o Prof. Dr. Antônio Ernandes Macedo Paiva pela orientação nos 3 anos em que estive no IFMA, incentivo e, principalmente, pela montagem do equipamento para as análises de exortermia.

Ao Prof. Dr. Rafael Salomão pelas discussões durante o período que estive no GEMM.

À Dra. Ana Paula da Luz pelas discussões e pelas contribuições nas realizações dos experimentos de DSC/TG/DTG e difração de raios X.

Ao Dr. Tiago Marcolino Souza pela contribuição, incentivo e incansável apoio durante o período no GEMM.

À Dra. Rafaela Lourenço pelos experimentos de difração de raios X realizados.

À Magnesita Refratários S.A., pelo suporte com todas as matérias-primas necessárias.

Aos organizadores do DINTER, Prof. Dr. Antônio Ernandes Macedo Paiva, Prof. Dr. Aluísio Alves Cabral Júnior e Prof. Dr. Tomaz Ischikawa.

Ao IFMA pelo apoio concedido na liberação para estudos e incentivos financeiros para execução deste trabalho.

Aos colegas do GEMM pela troca de conhecimento e apoio durante o período no GEMM.

Aos colegas do DINTER, pelos momentos de estudos e incentivos mútuos.

Aos funcionários do PPGEM pelo atendimento no que foi solicitado.

Aos colegas do IFMA por me substituírem durante o meu afastamento.

À CAPES, pelo apoio financeiro para execução deste trabalho que foi de suma importância.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha vida neste período.

RESUMO

O óxido de magnésio é objeto de investigação devido as suas notáveis propriedades físicas e químicas, principalmente para aplicações em cerâmicas refratárias. No entanto, a hidratação do óxido de magnésio gera o seu hidróxido, $Mg(OH)_2$ e essa reação ainda pode causar uma significativa expansão volumétrica que pode tensionar e danificar um componente feito com esse material. Esses fatores são limitantes para uso em concretos refratários e, devido a isso, grande parte dos estudos para sua aplicação concentra-se em minimizar seus efeitos deletérios. Com o objetivo de minimizar os efeitos da hidratação em composições refratárias, neste trabalho foram avaliados dois tipos de magnésia com reatividades distintas, MgO cáustico e MgO sinter na presença de vários aditivos ($CaCl_2$, $MgCl_2$, CaF_2 , MgF_2 , ácido acético, acetato de magnésio, ácido cítrico e EDTA). Os resultados indicaram que os sais solúveis ($CaCl_2$ e $MgCl_2$) aceleram a hidratação, diminuem a expansão volumétrica aparente, aumentam a resistência mecânica e o calor de hidratação. Já a adição de sais insolúveis (CaF_2 e MgF_2) promoveram diminuição do grau de hidratação, no entanto, as amostras apresentaram trincas e se tornaram friáveis e com baixa resistência mecânica. No caso da adição de ácido acético ou acetato de magnésio ocorreu a aceleração da precipitação da brucita, $Mg(OH)_2$, em decorrência do poder de complexação do íon acetato gerado, sendo a resistência mecânica do acetato superior ao do ácido acético. Os quelantes (ácido cítrico e EDTA) tiveram comportamentos distintos: o ácido cítrico causou a diminuição da hidratação, devido ao efeito de adsorção e o EDTA causou o aumento em consequência do seu poder de complexação dos íons Mg^{2+} . Pode-se concluir que os aditivos, nas composições estudadas, são materiais promissores para aplicação em refratários, partindo do princípio dos que hidratam ocorre melhoria na sua resistência mecânica e os que diminuem a hidratação devem ser incorporados com outros materiais para melhorar o seu desempenho.

EFFECT OF CHEMICAL ADDITIVES ON AQUEOUS SUSPENSION OF MAGNESIUM FOR POTENTIAL APPLICATIONS IN REFRACTORY CASTABLES

ABSTRACT

Magnesium oxide is an important subject of investigation because of its physical and chemical properties, mainly for its application to refractory ceramics. However, magnesium oxide hydration generates its hydroxide, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which may cause a volumetric expansion, possibly tightening and damaging components made from this material. These factors are limiting for the use in refractory castables and, as a result, most studies regarding this application is focused on minimizing its harmful effects. In order to minimize the effects of hydration on refractory compositions, this work evaluated two types of magnesia presenting different reactivity, caustic and sinter magnesia, with additives (CaCl_2 , MgCl_2 , CaF_2 , MgF_2 , acetic acid, magnesium acetate, citric acid and EDTA). The results indicated that the soluble salts (CaCl_2 and MgCl_2) accelerated the hydration, diminishing the apparent volumetric expansion, increasing the mechanical strength and the hydration heat. Because the addition of insoluble salts (CaF_2 , MgF_2) promoted a reduction in the hydration degree, however, samples showed cracks, became crispy, and presented low mechanical strength. In the case of adding acetic acid or magnesium acetate, it occurred a precipitation acceleration of brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, as a result of the acetate ion complexation power generated, being mechanical resistance of the acetate greater than the acetic acid. The chelating agents (citric acid and EDTA) had distinct behaviors: the citric acid caused hydration decrease because of the absorption effect; and EDTA caused hydration increase as a result of its Mg^{2+} ions complexation power. It may be concluded that additives, presented in the compositions studied herein, are promising materials for refractory application, assuming that the additives hydrating will improve refractories mechanical strength, and those decreasing the hydration must be incorporated to other materials to improve their performance.

PUBLICAÇÕES

- SANTOS, A. M., PAIVA, A. E. M., SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V. C. Influência de sais solúveis na hidratação do óxido de magnésio (MgO). In: VII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Mecânica, 2012, São Luís, MA. Anais do VII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Mecânica, São Paulo, 2012. Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânica, 2012.
- SANTOS, A. M., PAIVA, A. E. M., SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V. C. Efeito de agentes antihidratantes para o MgO. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville, SC. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Paulo, 2012. Associação Brasileira de Ciência e Engenharia de Materiais, 2012.
- SANTOS, A. M., PAIVA, A. E. M., SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V. C. Modificando a hidratação do MgO por meio da ação de sais solúveis. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba. Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.
- SANTOS, A. M., PAIVA, A. E. M., SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V. C. Estudo da hidratação da magnésia cáustica na presença do íon acetato. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5º. Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal, RN. Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2013.
- SANTOS, A. M., PAIVA, A. E. M., DA LUZ, A. P., PANDOLFELLI, V. C. Estudo Cinético da decomposição térmica do $Mg(OH)_2$. . In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, que aconteceu em Bento Gonçalves, RS, 2014, Associação Brasileira de Cerâmica, 2014.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
INDICE DE FIGURAS.....	xv
INDICE DE TABELAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Concretos Refratários.....	5
2.2. Concretos refratários contendo magnésia.....	6
2.3. Propriedades físico-químicas do MgO.....	6
2.4. Problemas da utilização do MgO em concretos refratários.....	8
2.5. A produção do óxido de magnésio.....	10
2.6. O sistema magnésio-água.....	13
2.7. Mecanismos de hidratação da magnésia.....	16
2.7.1. Reação da magnésia na presença de água na fase líquida.....	18
2.7.2. Magnésia na presença de água na fase de vapor.....	21
2.8. Procedimentos adotados para modificar a hidratação do MgO.....	25
2.8.1. Introdução de impurezas no MgO policristalino.....	25
2.8.2. Recobrimento das partículas de MgO com barreiras hidrofóbicas.....	26
2.8.3. Substituição do MgO por espinélio pré-formado.....	26
2.8.4. Aditivos anti-hidratação.....	27
2.8.5. Aditivos hidratantes.....	28
2.9. Variáveis que influenciam a hidratação.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Matérias primas utilizadas.....	33
3.2. Aditivos utilizados:.....	34

3.2.1. Sais ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, MgF_2 e CaF_2)	34
3.2.2. Quelantes	35
3.3. Preparação das suspensões	35
3.4. Estudos da hidratação da magnésia	35
3.4.1. Grau de hidratação	36
3.4.2. Expansão Volumétrica Aparente - EVA	37
3.4.3. Configuração de trincamento das amostras	38
3.5. Parâmetros estudados da reação de hidratação	38
3.5.1. Potencial Zeta	39
3.5.2. pH	40
3.5.3. Condutividade iônica	40
3.5.4. Termogravimetria (TG)	41
3.5.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	42
3.5.6. Exotermia da reação	42
3.6. Caracterização física e mecânica do material	43
3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.6.2. Difração de raios X	44
3.6.3. Resistência mecânica	45
3.6.4. Porosidade aparente	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Aspecto geral das magnésias utilizadas	47
4.1.1. Grau de hidratação e expansão volumétrica aparente da magnésia	48
4.1.2. Configuração de trincamento das amostras de MgO sínter e MgO cáustico após a hidratação	49
4.1.3. Medidas de condutividade iônica e potencial zeta	50
4.1.4. Efeito da temperatura na reação de hidratação	53
4.1.5. Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	55
4.1.6. Considerações parciais sobre os tipos de magnésia estudados	57
4.2. Estudos com os sais solúveis	57
4.2.1. Resultados de grau de hidratação na presença de sais solúveis	57
4.2.2. Configuração de trincamento das amostras de MgO na presença de sais solúveis após a hidratação	62

4.2.3. Resultados de expansão volumétrica aparente.....	65
4.2.4. Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente ...	67
4.2.5. Resultados de perda de massa (TG) e DTG.....	68
4.2.6. Resultados de difração de raios X	76
4.2.7. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
4.2.8. Efeito da estabilidade das magnésias.....	82
4.2.9. Comportamento da Condutividade iônica e pH com o aumento da temperatura	86
4.3. Exotermia da reação de hidratação do MgO na presença de CaCl ₂ e MgCl ₂	91
4.3.1. Considerações parciais do estudo com sais solúveis	94
4.4. Resultados contendo sais insolúveis.....	95
4.4.1. Resultados de grau de hidratação contendo sais insolúveis.....	95
4.4.2. Aspecto físico das amostras de MgO na presença de sais insolúveis ...	99
4.4.3. Resultados de MEV	101
4.4.4. Resultados de TG e DTG.....	103
4.4.5. Resultados de pH e condutividade iônica.	105
4.4.6. Resultados de difração de raios X contendo sais insolúveis.....	108
4.5. Resultados contendo ácido acético e acetato de magnésio.....	111
4.5.1. Resultados de grau de hidratação contendo os aditivos ácido acético e acetato de magnésio.....	112
4.5.2. Configuração de trincamento das amostras de MgO reagidas com ácido acético e acetato de magnésio após a hidratação.	114
4.5.3. Resistência mecânica à compressão uniaxial.....	116
4.5.4. Resultados de microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	117
4.5.5. Resultados de condutividade iônica e potencial zeta na presença de ácido acético ou acetato de magnésio.	120
4.5.6. Dependência do pH e da condutividade iônica com o aumento da temperatura	122
4.5.7. Resultados de TG e DTG.....	126
4.5.8. Resultados de difração de raios X na presença de ácido acético e acetato de magnésio.....	128

4.5.9. Considerações parciais do estudo com acetato de magnésio e ácido acético	130
4.6. Resultados com ácido cítrico e EDTA.....	130
4.6.1. Grau de hidratação na presença de quelantes.	131
4.6.2. Resultados de potencial zeta na presença dos aditivos ácido cítrico e EDTA.	134
4.6.3. Configuração de trincamento das amostras do MgO sínter e MgO cáustico na presença de ácido cítrico e EDTA.	138
4.6.4. Resistência mecânica à compressão uniaxial	140
4.6.5. Resultados de MEV na presença de quelantes ácido cítrico e EDTA... ..	142
4.6.6. Resultados de perda de massa e DTG.....	143
4.6.7. Dependência do pH e da condutividade iônica com o aumento da temperatura na presença de ácido cítrico.	145
4.6.8. Resultados de difração de raios X na presença de ácido cítrico e EDTA.	147
4.6.9. Considerações parciais sobre o estudo com ácido cítrico e com EDTA.	149
5. CONCLUSÕES	151
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	153
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
APÊNDICE A.....	165

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Potencial zeta em função do pH dos óxidos de alumínio e magnésio [6].	7
Figura 2.2 Esquemática da expansão gerada devido à formação do hidróxido dentro do concreto [8].	9
Figura 2.3 Fotos ilustrativas dos efeitos da hidratação da magnésia em suspensão. (Fonte da autora).	10
Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg/H ₂ O a 25 °C [5].	13
Figura 2.5 Características das soluções de MgO e Mg(OH) ₂ em água pura [5].	16
Figura 2.6 a) Magnésia cáustica antes da reação de hidratação, b) após a hidratação por 1 hora a 35°C e c) após a hidratação por 1 hora a 90 °C [26]....	20
Figura 2.7 Reação de hidratação da magnésia em diferentes temperaturas, monitorando-se a) a quantidade de hidróxido formado, b) a quantidade de íons Mg ²⁺ liberados ao meio pela dissolução do MgO [26].	20
Figura 2.8 Esquema da etapa determinante da velocidade de reação propostas por Mikahil [27] e Brindley [20,21].	22
Figura 2.9 Mecanismo de hidratação proposto por Kitamura <i>et al</i> [10].	24
Figura 2.10 Micrografia do sinter de magnésia hidratado: a) em água pura: precipitação b) em solução de acetato [50].	31
Figura 3.1 Esquemática das três características a serem analisadas nas amostras: a) perfil de desidratação - GH, (b) Expansão Volumétrica Aparente (EVA) e (c) configuração de trincamento de amostra	36
Figura 3.2 Ilustração da técnica de expansão volumétrica aparente, EVA [48]	37
Figura 4.1 Comparação entre o grau de hidratação e EVA do MgO sinter e MgO cáustico. MgO sinter, hidratado por 7 dias e MgO cáustico por 24 h, a 50 °C e umidade relativa de 80%.	48
Figura 4.2 Macrografias após expansão do MgO. a) MgO sinter b) MgO cáustico.	50
Figura 4.3 Potencial zeta e condutividade iônica em função do tempo em valores absolutos, do MgO sinter e do MgO cáustico, a 25 °C.	51

Figura 4.4 Potencial zeta normalizado pelo valor inicial em função do tempo, a 25 °C.....	52
Figura 4.5 pH e Condutividade iônica de amostra de MgO cáustico em diferentes temperaturas.....	53
Figura 4.6 pH e Condutividade iônica de amostra de sinter de MgO em diferentes temperaturas.....	54
Figura 4.7 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MgO não hidratada: a) MgO sinter e b) MgO cáustico.....	56
Figura 4.8 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MgO após a hidratação: a) MgO sinter e b) MgO cáustico.....	56
Figura 4.9 Grau de hidratação do MgO sinter, a 50 °C, umidade relativa de 80 °C, durante 7 dias.....	58
Figura 4.10 Grau de hidratação do MgO cáustico, a 50 °C, umidade relativa de 80 °C, durante 24 horas.....	58
Figura 4.11 Esquema da primeira etapa da reação de hidrólise de um cátion metálico de valência n, $M^{n+}_{(aq)}$. [57].....	59
Figura 4.12 Esquema da 1ª. e 2ª. esfera de hidratação de um íon metálico de valência n, $M^{n+}_{(aq)}$ [61].	62
Figura 4.13 Configuração de trincamento das amostras de MgO hidratadas sem e com adição de $CaCl_2$ e $MgCl_2$	63
Figura 4.14 EVA para o MgO sinter sem e com $CaCl_2$ e $MgCl_2$ em função do teor de aditivos, a 50 °C, umidade relativa de 80%.	66
Figura 4.15 EVA para o MgO sem e com $CaCl_2$ e $MgCl_2$ em função do tempo de hidratação, para o teor de 0,7%-p, a 50 °C, umidade relativa de 80%.	66
Figura 4.16 Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente das formulações de MgO sinter com aditivos $CaCl_2$ e $MgCl_2$	68
Figura 4.17 Perda de massa e DTG para MgO cáustico na presença de 0,7 %-p $CaCl_2$ e $MgCl_2$, taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	69
Figura 4.18 Perda de massa e DTG para sinter na presença de 0,7 %-p $CaCl_2$ e $MgCl_2$, taxa de aquecimento 10 °C/min.....	70
Figura 4.19 Perda de massa para fontes MgO cáustico na presença de $CaCl_2$, taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	72

Figura 4.20 Perda de massa para fontes MgO cáustico na presença de MgCl ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C/min.	72
Figura 4.21 Perda de massa para o MgO sínter na presença de CaCl ₂ e MgCl ₂	73
Figura 4.22 Perda de massa para MgO cáustico na presença de CaCl ₂ e MgCl ₂	73
Figura 4.23 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) para o sínter hidratado por 7 dias, na presença de 0,7 %-p CaCl ₂ e MgCl ₂ , 10 °C/min.	74
Figura 4.24 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) para o MgO caustico hidratado por 24 h, na presença de 0,7 %-p CaCl ₂ e MgCl ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C/min.	75
Figura 4.25 Difrátogramas de raios X do MgO sínter puro, após a hidratação em água e em solução 0,7 %-p de MgCl ₂ e CaCl ₂	77
Figura 4.26 Difrátogramas de raios X do MgO cáustico após a hidratação em água e em solução 0,7 %-p de MgCl ₂ e CaCl ₂	78
Figura 4.27 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de Mg(OH) ₂ formadas após hidratação do MgO sínter e do MgO cáustico em água e em solução 0,7%-p de MgCl ₂ e CaCl ₂	81
Figura 4.28 Curvas de condutividade iônica em função do tempo para a MgO cáustico com a variação do teor de MgCl ₂ e CaCl ₂ , a 25 °C.	82
Figura 4.29 pH e Potencial Zeta de amostra de sínter, na presença de diferentes teores de CaCl ₂	84
Figura 4.30 pH e Potencial Zeta de amostra de MgO sínter, na presença de diferentes teores de MgCl ₂	84
Figura 4.31 pH e Potencial Zeta de amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes teores de CaCl ₂	85
Figura 4.32 pH e Potencial Zeta de amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes teores de MgCl ₂	85
Figura 4.33 pH e condutividade iônica da amostra de MgO sínter, na presença de 1%-p de CaCl ₂ , em várias temperaturas.	86
Figura 4.34 pH e condutividade iônica da amostra de MgO sínter, na presença de 1%-p de MgCl ₂ , em várias temperaturas.	87

Figura 4.35 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de CaCl ₂ , em várias temperaturas.....	87
Figura 4.36 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de MgCl ₂ , em várias temperaturas.	88
Figura 4.37 Evolução do calor de reação entre água e MgO cáustico na presença de CaCl ₂ , a 50 °C.....	91
Figura 4.38 Evolução do calor de reação entre água e MgO cáustico na presença de MgCl ₂ , a 50 °C	92
Figura 4.39 Tempo para atingir a temperatura máxima (TT _{MÁX}) e calor total em função do teor de CaCl ₂ e MgCl ₂ para suspensões de MgO cáustica.	94
Figura 4.40 Grau de hidratação do MgO sínter na presença de CaF ₂ e MgF ₂ , a 50 °C e umidade relativa 80%.	96
Figura 4.41 Grau de hidratação do MgO cáustico na presença de CaF ₂ e MgF ₂ , a 50 °C e umidade relativa de 80%.	96
Figura 4.42 Perfil das amostras de MgO cáustico e MgO sínter com CaF ₂ e MgF ₂ , hidratadas a 50°C e umidade relativa de 80%.	100
Figura 4.43 Micrografia de MEV para: a) MgO cáustico, b) MgO sínter, c) MgO cáustico com CaF ₂ , d) MgO sínter com CaF ₂ , e) MgO cáustico com MgF ₂ e f) MgO sínter com MgF ₂	102
Figura 4.44 Resultados de TG e DTG do MgO cáustico e na presença de CaF ₂ e MgF ₂ , a 0,7%-p, taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	103
Figura 4.45 Resultados de TG e DTG do MgO sínter e na presença de CaF ₂ e MgF ₂ , a 0,7%-p, taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	104
Figura 4.46 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de CaF ₂ , em várias temperaturas.....	106
Figura 4.47 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de MgF ₂ , em várias temperaturas.....	106
Figura 4.48 pH e condutividade iônica da amostra de MgO sínter, na presença de 1%-p.de CaF ₂ , em várias temperaturas.....	107
Figura 4.49 pH e condutividade iônica e pH da amostra de MgO sínter, na presença de 1%-p de MgF ₂ , em várias temperaturas.....	107
Figura 4.50 Difração de raios X para o MgO sínter na presença de fluoretos.	109

Figura 4.51 Difração de raios X para o MgO cáustico na presença de fluoretos.	109
Figura 4.52 Grau de hidratação do MgO sinter na presença de acetato de magnésio ou ácido acético, a 50 °C, umidade relativa de 80 %.....	112
Figura 4.53 Grau de hidratação do MgO cáustico na presença de acetato de magnésio ou ácido acético, a 50 °C, umidade relativa de 80 %.....	113
Figura 4.54 Evolução macroestrutural do MgO cáustico hidratado e com adição de acetato de magnésio e ácido acético, durante 24 horas, a 50 °C, umidade relativa de 80%.	115
Figura 4.55 Evolução macroestrutural do MgO sinter hidratado e com adição de acetato de magnésio ou ácido acético, durante 7 dias, a 50 °C, umidade relativa de 80%.	115
Figura 4.56 Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente das formulações de MgO sinter com aditivos MgAc e HAc.	116
Figura 4.57 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MgO cáustico: (a) sem hidratar (b) hidratado em água, (c) após a hidratação com solução 0,7%-p de acetato de magnésio e (d) após a hidratação com 0,7%-p de ácido acético.	119
Figura 4.58 Condutividade iônica a) e potencial zeta b), em função do tempo para o MgO cáustico sem e com a adição de 0,7%-p de acetato de magnésio e de ácido acético.	121
Figura 4.59 . pH e condutividade iônica de amostra de MgO cáustico na presença de ácido acético, em diferentes temperaturas.	123
Figura 4.60 pH e condutividade iônica de amostra de MgO cáustico na presença de acetato de magnésio, em diferentes temperaturas.....	124
Figura 4.61 pH e Condutividade iônica de amostra de sinter na presença de acetato de magnésio, em diferentes temperaturas.	124
Figura 4.62 pH e condutividade iônica de amostra de sinter na presença de ácido acético, em diferentes temperaturas.	125
Figura 4.63 Resultados de TG e DTG do MgO caustico hidratado e do MgO caustico com 0,7 %-p de acetato de magnésio e de ácido acético, taxa de aquecimento de 10 °C/min.	126

Figura 4.64 Resultados de TG e DTG do MgO sínter hidratado e do MgO sínter com 0,7 %-p de acetato de magnésio e de ácido acético, taxa de aquecimento de 10 °C/min.	127
Figura 4.65 Resultados de difração de raios X de MgO sinter hidratado em água e na presença de água e de 0,7%-p de ácido acético e acetato de magnésio.	128
Figura 4.66 Resultados de difração de raios X de MgO sem hidratar e hidratado na presença de água e de 0,7%-p de ácido acético e acetato de magnésio..	129
Figura 4.67 Grau de hidratação do MgO sínter na presença de ácido cítrico ou EDTA, a 50 °C e 80% de umidade relativa, t = 7 dias.	131
Figura 4.68 Grau de hidratação do MgO cáustico na presença de ácido cítrico ou EDTA, a 50 °C e umidade relativa de 80%, t= 24h.	132
Figura 4.69 Potencial Zeta da amostra de MgO sínter na presença de diferentes concentrações de ácido cítrico.	134
Figura 4.70 Potencial Zeta da amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes concentrações de ácido cítrico.	135
Figura 4.71 Potencial Zeta da amostra de MgO sínter, na presença de diferentes concentrações de EDTA.	135
Figura 4.72 Potencial Zeta da amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes concentrações de EDTA.	136
Figura 4.73 Evolução macroestrutural do MgO sínter hidratado sem e com adição de ácido cítrico, durante 7 dias, 50 °C, umidade relativa de 80% e do MgO cáustico hidratado por 24 h.	139
Figura 4.74 Evolução macroestrutural do MgO sínter sem e com adição de EDTA, hidratado durante 7 dias, a 50 °C, umidade relativa de 80% e do MgO cáustico hidratado por 24 h.	139
Figura 4.75 Resistência mecânica à compressão e porosidade aparente das formulações de MgO sínter com aditivos ácido cítrico e EDTA.	140
Figura 4.76 Microscopia eletrônica de varredura das amostras após a hidratação com solução 7%-p. a) MgO cáustico e ácido cítrico, b) MgO sínter e ácido cítrico e c) MgO sínter e EDTA.	142

Figura 4.77 Resultados de TG e DTG do MgO cáustico e na presença de 0,7%-p de EDTA e ácido cítrico, taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	143
Figura 4.78 Resultados de TG e DTG do MgO sínter e na presença de 0,7%-p de EDTA e ácido cítrico, taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	144
Figura 4.79 pH e condutividade iônica em várias temperaturas para MgO cáustico com 1%p ácido cítrico.....	145
Figura 4.80 pH e condutividade iônica em várias temperaturas para o MgO sínter com 1%p ácido cítrico.....	146
Figura 4.81 Resultados de difração de raios X do MgO sínter hidratado na presença 0,7 %-p de ácido cítrico e EDTA.....	147
Figura 4.82 Resultados de Difração de raios X de MgO cáustico hidratado na presença de 0,7%-p de ácido cítrico e EDTA.....	148

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Entalpias e entropias padrão a 25°C [16].	14
Tabela 3.1 Propriedades físicas e composição química das matérias-primas à base de MgO.	34
Tabela 4.1 Temperatura máxima e perda de massa na decomposição do sínter com 0,7 %-p CaCl ₂ e MgCl ₂ .	71
Tabela 4.2 Temperatura máxima e perda de massa na decomposição do cáustico com 0,7 %-p CaCl ₂ e MgCl ₂ .	71
Tabela 4.3 Área de absorção de calor para o MgO sínter e MgO cáustico na presença de CaCl ₂ e MgCl ₂ .	76
Tabela 4.4 Percentual de MgO e Mg(OH) ₂ , parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de MgO sínter e na presença de CaCl ₂ e MgCl ₂ .	79
Tabela 4.5 Percentual de MgO e Mg(OH) ₂ , parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de cáustico e na presença de CaCl ₂ e MgCl ₂ .	80
Tabela 4.6 Perda de massa para o MgO cáustico e MgO sínter com 0,7 %-p CaF ₂ e MgF ₂ .	105
Tabela 4.7 Percentual de MgO e Mg(OH) ₂ , parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de sínter na presença de CaF ₂ e MgF ₂ .	110
Tabela 4.8 Percentual de MgO e Mg(OH) ₂ , parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de MgO cáustico na presença de CaF ₂ e MgF ₂ .	110
Tabela 4.9 Valores quantitativos de MgO e Mg(OH) ₂ previstos nas amostras de MgO sínter.	148
Tabela 4.10 Valores quantitativos de MgO e Mg(OH) ₂ previstos nas amostras de MgO cáustico.	149

SÍMBOLOS E ABREVIações

ζ – Potencial zeta

ζ_i – Potencial zeta inicial

RM - Resistência mecânica

GH - Grau de hidratação

EVA - Expansão volumétrica aparente

CAC - Cimento de aluminato de cálcio

ΔG - Variação da energia de Gibbs

ΔG° - Variação da energia de Gibbs padrão

ΔG°_p - Variação da energia de Gibbs de formação dos produtos

ΔG°_r - Variação da energia de Gibbs de formação dos reagentes

ΔH - Variação de entalpia

ΔS - Variação da entropia

d_{50} – Diâmetro de partículas correspondente a 50% do percentual de massa acumulada

η - Viscosidade

k - Constante de velocidade

E_a - Energia de ativação

R - Constante geral dos gases

T_{CM} - tempo para a condutividade máxima

C_M - Condutividade máxima

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EDTA SD- Ácido etilenodiamino tetra-acético sódico

AC - Ácido cítrico

%p. – Porcentagem em peso

min – Minutos

K_{est} – Constante de estabilidade

1. INTRODUÇÃO

Concretos refratários contendo óxido de magnésio são de grande interesse tecnológico devido à sua versatilidade, facilidade de instalação e elevada refratariedade destes produtos. Além disso, a capacidade de acomodar os óxidos de ferro e de outros metais em soluções sólidas a altas temperaturas, sem a formação de fase líquida, leva esse refratário a apresentar uma grande resistência ao ataque por escórias contendo óxidos de ferro, álcalis e fundentes ricos em cálcio.

Apesar dos grandes atrativos da utilização do MgO em refratários pré-formados, o uso desse óxido ainda é limitado em concretos devido à sua forte tendência à hidratação. Quando em contato com a água, as partículas de MgO rapidamente se hidratam gerando o hidróxido de magnésio, $[Mg(OH)_2]$. Esta transformação pode gerar uma expansão volumétrica na matriz em consequência da mudança da forma cristalina do óxido CFC (cúbico de face centrada) para o hidróxido HC (hexagonal compacto). Como os concretos refratários são bastante porosos, existe a tendência de acomodação do volume adicional inicialmente gerado pela formação da brucita na estrutura. Isto promove o preenchimento dos poros do material e conseqüentemente o aumento da sua densidade a verde que, em alguns casos, pode aumentar a rigidez dos concretos. Dependendo da evolução da reação e devido ao crescimento dos cristais de hidróxido, tensões de compressão se desenvolvem na estrutura do material. Caso as tensões de compressão superem a resistência mecânica do material, poderá surgir trincas, e até mesmo causar a sua completa desintegração.

Essa reação de hidratação pode ser afetada por vários fatores, dentre eles a origem do óxido de magnésio, seu grau de pureza, temperatura de calcinação, o tempo de hidratação, temperatura de hidratação e o ambiente em que o óxido de magnésio se encontra. Diversos trabalhos avaliaram tanto o mecanismo pelo qual a magnésia se hidrata quanto as variáveis envolvidas nessa reação. Também foram desenvolvidas técnicas anti-hidratação para

minimizar seus efeitos deletérios que, de forma geral, reduzem significativamente a velocidade de hidratação do óxido de magnésio (por meio da formação de recobrimentos protetores) ou permitem que os produtos da hidratação possam ser acomodados na estrutura dos concretos.

No entanto, como os vários trabalhos consultados empregam modelos, condições experimentais e reagentes distintos, verifica-se a necessidade de um modelo sistêmico, visto que a literatura ainda é escassa em termos de resultados aplicáveis em concretos refratários.

Neste sentido, os efeitos de aditivos (quelantes e hidratantes/anti hidratantes) nas suspensões contendo óxido de magnésio foram nesta tese investigados por técnicas que analisaram a reação de hidratação (grau de hidratação GH, termogravimetria, expansão volumétrica aparente -EVA e configuração de trincamento) no intuito de entender os mecanismos que aceleram ou retardam a reação de hidratação do óxido de magnésio. Sendo assim, estudos que explorem a mudança do meio de hidratação com a adição de diferentes aditivos, que verifiquem a influência da temperatura na reação, da estabilidade do material durante o período de hidratação do MgO, que caracterizem fisicamente e que comprovem a ação da atuação dos aditivos mostraram serem muitos efetivos para demonstrar os seus efeitos químicos em suspensões aquosas.

A quantificação dos produtos formados nos testes de hidratação por técnicas de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e termogravimetria são eficientes para identificar e quantificar a formação de hidróxido de magnésio ou brucita e magnésia. Já o estudo da decomposição do hidróxido de magnésio por termogravimetria tanto isotérmica quanto não isotérmicamente pode ser muito importante para prever o mecanismo e determinar os parâmetros cinéticos das suspensões de MgO com adições de CaCl_2 e MgCl_2 .

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo principal estudar o efeito químico de aditivos (sais inorgânicos, como MgCl_2 e CaCl_2 , CaF_2 e MgF_2 , ácido acético, acetato de magnésio e quelantes, como ácido cítrico e EDTA) na reação de hidratação da magnésia em suspensões aquosas, visando reduzir

ou inibir seus efeitos deletérios para potenciais aplicações em concretos refratários. Com a efetividade do controle da hidratação do óxido de magnésio foi possível atingir um equilíbrio, no qual os poros presentes na microestrutura das amostras foram suficientes para acomodar a expansão volumétrica sem trincar o material devido à formação da brucita. Assim, a hidratação da magnésia na presença de alguns aditivos induziu o aumento na resistência mecânica à compressão do material, mostrando assim, um grande potencial de sua aplicação em formulações de concretos refratários.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Concretos Refratários

Os materiais refratários usualmente são classificados em dois grupos principais: o dos materiais pré-moldados ou pré-conformados, como, por exemplo, tijolos, placas, válvulas, blocos, e o dos monolíticos, que são moldados no momento da aplicação, como por exemplo, os concretos, as argamassas, as massas de socar e as massas de projeção. Os refratários conformados comumente são comercializados na forma de tijolos e têm funções principalmente ligadas ao revestimento de fornos para refino e tratamentos térmicos de metais, para fabricação de vidro e geração de energia. Os refratários monolíticos são materiais obtidos pela mistura controlada de partículas de diferentes tamanhos sem a necessidade de moldagem prévia, prensagem, queima e outros. Devido à ausência dessas etapas, apresentam custos relativamente menores do que os refratários conformados. Além dessas vantagens, os refratários monolíticos apresentam também menor tempo de produção e de aplicação, reduzem a quantidade de mão-de-obra empregada, permitem a utilização de processos muitas vezes automatizados que possibilita a execução de reparos em equipamentos ainda aquecidos, etc [1].

Concretos refratários podem ser definidos como materiais cerâmicos bifásicos formados por uma matriz (composta de partículas finas de 0,1 a 100 μm e água); e agregados (100 a 8000 μm); com alto teor de sólidos (acima de 70% vol). Suas principais propriedades são a capacidade de resistirem a temperaturas elevadas (500°C e 2000°C) sem se deformar ou decompor, permanecerem não-reativos e inertes quando expostos a agentes e ambientes agressivos, além de, em alguns casos, proporcionar isolamento térmico [2]. As formulações devem ser preparadas visando obter distribuição granulométrica e densidade de empacotamento otimizada, de forma que suas propriedades termomecânicas possam ser projetadas e seu desempenho aprimorado. Além disso, a adição de aditivos, como dispersantes, que garantam elevada fluidez e

reduzam o consumo de água, e fibras poliméricas, que facilitam sua secagem, também contribuem para melhorar o comportamento reológico, a secagem e a resistência mecânica a verde do material, logo após sua instalação [3].

2.2. Concretos refratários contendo magnésia

O óxido de magnésio (MgO) ou magnésia é uma importante matéria-prima para a indústria de materiais refratários, a qual consome cerca de 70 a 80% de todos os compostos de magnésio disponíveis. Pode ser empregado em diferentes formas como sínter ou grãos eletrofundidos, puro ou em combinação com outras matérias-primas como o espinélio ou cromita. Sua utilização em concretos refratários é atualmente um dos pontos mais importantes em desenvolvimento tecnológico e científico, devido à combinação da elevada refratariedade e resistência à corrosão por escórias alcalinas que o MgO possui e a facilidade de instalação dos concretos refratários. Como destacado anteriormente, tal desenvolvimento tem esbarrado no controle da hidratação do MgO. Para melhor compreender os mecanismos envolvidos nessa reação, nas seções a seguir algumas propriedades físico-químicas desse composto são apresentadas.

2.3. Propriedades físico-químicas do MgO

O óxido de magnésio (MgO) é um sólido branco ou marrom, dependendo de sua origem, composição e preparo, o qual possui massa molar de 40,31 g.mol⁻³ e densidade de 3,58 g.cm⁻³. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, temperatura de fusão de 2827 ± 30 °C e solubilidade de 0,00062 g em 100 g de H₂O em temperatura ambiente [4].

Sua elevada refratariedade está associada a dois pontos principais: i) à elevada temperatura de fusão (2800 °C), resultante das fortes ligações de natureza iônica entre Mg e O, e ii) seu caráter altamente alcalino (baixo número de oxidação), pois tende a não reagir em presença de outros óxidos alcalinos presentes nas escórias mais comuns de aciaria (que também são alcalinas).

A elevada basicidade deste óxido também é o fator limitante que restringe sua aplicação, principalmente em concretos refratários. Em presença de água (seja ela líquida ou em vapor) esse óxido reage numa reação ácido-base (a água se comportando como ácido) formando seu hidróxido ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), segundo Equação geral 2.1.



A análise do caráter básico ou ácido de compostos inorgânicos insolúveis em água pode ser feita considerando-se a medida de potencial zeta do material em função do pH do meio líquido. O potencial zeta analisa a carga superficial da interface líquido/sólido. Quando essa carga é negativa, a superfície do óxido atua como receptor de elétrons do meio aquoso (doador de elétrons) e vice versa. No ponto em que ocorre a inversão (ponto isoelétrico ou de carga zero (PCZ)), o meio e o óxido tem o mesmo pH e este apresenta potencial zeta igual a zero. A Figura 2.1, ilustra o potencial zeta em função do pH para dois óxidos (MgO e Al_2O_3) que se diferenciam em acidez e basicidade [5]. O ponto de carga zero para alumina é próximo a pH 8; para a magnésia, está próximo a 11 e é responsável pela sua forte tendência a hidratação.

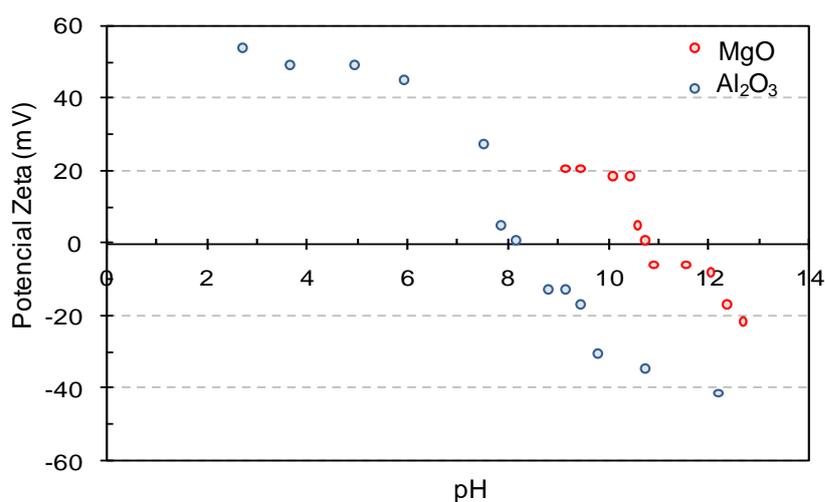
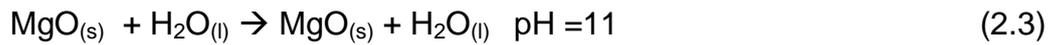
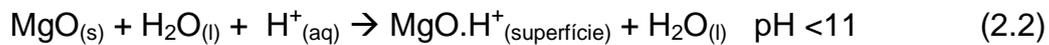


Figura 2.1 Potencial zeta em função do pH dos óxidos de alumínio e magnésio [6].

As reações que podem ocorrer na superfície da magnésia em meio aquoso e em diferentes pHs são apresentadas nas Equações 2.2-2.4.



Verifica-se que o pH para inversão do MgO em água pura é próximo a 11 (pH básico), sugerindo que a água só passa atuar como base na presença de MgO acima desse pH. Em pHs < 11, a água atua como ácido e a magnésia como base. Nesse intervalo de pH a superfície hidratada da partícula de magnésia sofre protonação, apresentando majoritariamente carga positiva em sua superfície (Equação 2.2) e potencial zeta positivo (Figura 2.1). No ponto de carga zero da magnésia, sua superfície está neutra eletricamente, ou seja, as quantidades de íons determinantes do potencial (H^+ e OH^-) são iguais (Equação 2.3), e responsável pelo valor próximo a zero do potencial zeta nas proximidades do pH 11 (Figura 2.1). Em pH > 11, a suspensão de magnésia se encontra em meio alcalino, ou seja, a água passa a atuar como base, ocorre a desprotonação e faz com que a superfície da magnésia apresente maior quantidade de sítios negativos (Equação 2.4), ou seja, íons hidroxilas aproximam da superfície da magnésia, justificando os valores negativos apresentados na Figura 2.1 para seu potencial zeta.

2.4. Problemas da utilização do MgO em concretos refratários

O óxido de magnésio apresenta uma grande diferença de densidade em relação a seu hidróxido, $3,58\text{g.cm}^{-3}$ e $2,4\text{g.cm}^{-3}$, respectivamente e, devido a isso, sua reação de hidratação é expansiva. Embora em suspensões aquosas essa expansão seja pouco significativa, em concretos refratários um

comportamento distinto é observado. Como os concretos são materiais propositadamente rígidos e porosos mesmo no estado não sinterizado, o volume extra gerado na hidratação normalmente não pode ser acomodado na porosidade. Este efeito promove tensões na estrutura, gera trincas e danos mecânicos ao material [7]. Uma visão esquemática desse comportamento é mostrada na Figura 2.2.

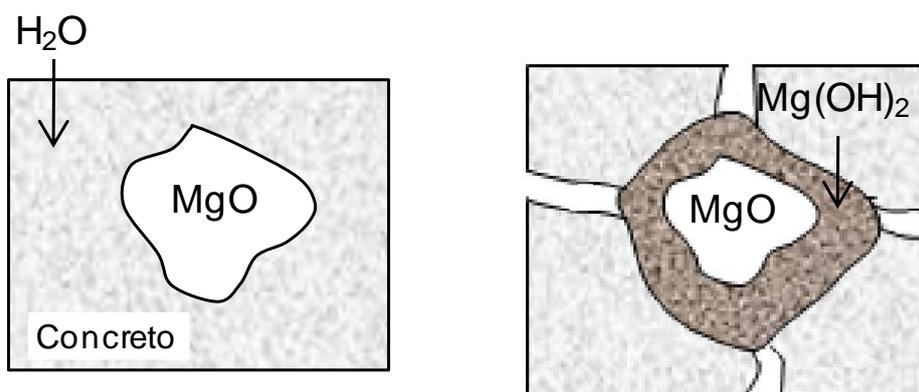


Figura 2.2 Esquemática da expansão gerada devido à formação do hidróxido dentro do concreto [8].

Janowski *et al.* [9] estudaram a hidratação da magnésia quando adicionada em concretos e em contato com vapor de água e verificaram que a reação de hidratação promoveu uma série de danos, desde a formação de pequenas trincas até a completa desintegração do material, semelhante como visto na Figura 2.3. Estes autores verificaram também que a origem desta matéria-prima pode ser um dos fatores que influencia os danos gerados. Kitamura *et al.* [10] mostraram que a hidratação da magnésia eletrofundida (monocristalina) provocou menores danos ao material. Já a utilização de magnésia policristalina mais reativa, por outro lado, levou a uma reação fortemente exotérmica e à desintegração do material, em um fenômeno conhecido como “*dusting*”.



Figura 2.3 Fotos ilustrativas dos efeitos da hidratação da magnésia em suspensão. (Fonte da autora).

2.5. A produção do óxido de magnésio

Há basicamente seis fontes de matéria-prima para a produção de magnésia: magnesita, dolomita, bischofita, carnalita, serpentina e água do mar. Essas fontes se diferenciam no teor de magnésio, nos posteriores métodos produtivos, na sua origem e na quantidade de impurezas que possuem. Ela pode ser produzida a partir de dois processos principais: 1) a partir da água do mar (que é rica em sais de magnésio, como o cloreto de magnésio, MgCl_2) [11] [12] e 2) a partir da calcinação da magnesita (MgCO_3) [13].

A obtenção do MgO a partir da água do mar passa por um processo de decantação e clarificação para separação da areia e impurezas. Em seguida, adiciona-se Ca(OH)_2 ao meio líquido ocorrendo a reação a seguir:



Os cristais de hidróxido são filtrados e lavados com água pura e posteriormente calcinados a aproximadamente 900°C para decomposição do hidróxido e geração do óxido (Equação 2.6).



O óxido formado a partir desse processo é altamente reativo e apresenta densidade próxima a 2 g.cm^{-3} . Em seguida este material é submetido a um processo de prensagem (briquetagem) e de sinterização (temperaturas de aproximadamente $2000 \text{ }^\circ\text{C}$) que o tornará menos reativo e mais denso ($3,4 \text{ g.cm}^{-3}$). Vale ressaltar que a produção de MgO a partir desse processo é de 2 g de MgO para cada litro de água do mar.

Por sua vez o minério magnesita é um carbonato de magnésio que ocorre na natureza acompanhado de outros carbonatos (de cálcio, manganês e ferro), óxidos (principalmente de ferro) e diversos silicatos (principalmente talco). Sua calcinação se processa em alta temperatura, a qual é determinante para suas propriedades do MgO resultante frente à hidratação. Assim, pode-se obter duas classes distintas de MgO a partir da calcinação da magnesita: a magnésia cáustica e o sínter de magnésia.

No tratamento térmico da magnesita, aproximadamente de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1000°C , esta se decompõe com liberação de CO_2 , transformando-se em magnésia cáustica (MgO) [13], conforme Equação 2.7.



O material obtido é isento de CO_2 , bastante reativo e com densidade elevada devido à densificação que ocorre durante o processo com a eliminação de CO_2 . Como essa magnésia se hidrata e se carbonata facilmente, em geral, não pode ser utilizada na produção de refratários e sua maior aplicação é voltada para a área da agricultura.

A magnesita submetida a um duplo tratamento térmico (calcinação e sinterização) chama-se sínter e é empregada na fabricação de refratários básicos para a siderurgia, indústria de cimento, vidro, etc. A calcinação é realizada em temperaturas de aproximadamente $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, de uma prensagem (briquetagem). Esse material é sinterizado entre temperaturas de 1800° a $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ e resulta no produto comercialmente chamado de “magnesita calcinada a morte” (dead burnt magnesite, ou sínter magnesiano ou ainda magnésia sinterizada).

Esse tratamento térmico a elevadas temperaturas faz com que as imperfeições da estrutura gerada na calcinação sejam reconstruídas, resultando numa estrutura com cristais maiores, menos contornos de grão e menor área superficial. Devido a isso, esse tratamento está diretamente relacionado com a reatividade do óxido formado.

Estudos mostram que as características das matérias primas utilizadas como fonte de magnésia podem influenciar fortemente no seu grau de hidratação durante o processamento do concreto ou suspensão [10,11,12,13].

Por se tratar de um material oriundo de matérias primas naturais, o MgO usado na indústria de refratários pode conter diversas impurezas como CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 e B_2O_3 . Essas impurezas são indesejáveis nas formulações de concreto por afetarem negativamente sua refratariedade. Porém, em alguns casos elas podem diminuir a reatividade da magnésia por meio da formação de líquidos nos contornos de grãos durante a etapa de pré-calcinação antes do uso.

A área superficial específica da magnésia também afeta fortemente sua reatividade. Partículas mais grosseiras têm proporcionalmente menor área superficial e por isso tendem a ser menos reativas. Entretanto, as mais finas, como esperado apresentam maior reatividade. Apesar dessa diferença, partículas finas de MgO geralmente são empregadas nas formulações para i) permitir maior fluidez ao concreto e ii) facilitar a reação de formação de espinélio ($MgAl_2O_4$) de magnésia com a alumina presente [14]. De forma decorrente, a quantidade de magnésia adicionada à formulação também afeta a área total de magnésia disponível para reagir: quanto mais MgO adicionado ao concreto, maior a quantidade de hidróxido gerada [15].

Aditivos têm grande influência nas propriedades dos concretos refratários, tanto no estado fluido como no enrijecido. Os aditivos são compostos adicionados em pequenas quantidades (< 1 %peso) à mistura de concreto com a finalidade de otimizar ou modificar propriedades do mesmo, nas dosagens controladas e em condições economicamente viáveis. Entre as diversas funções dos aditivos, podem ser citados: reduzir a quantidade de água, promover a resistência mecânica, modificar hábitos cristalinos, aumentar

a plasticidade do concreto em estado fresco sem aumentar o teor de água da mistura, retardar ou acelerar o tempo de pega, antecipar o alcance de grandes resistências no início do processo, retardar a evolução do calor proveniente das reações de hidratação e aumentar a durabilidade para condições específicas de uso.

2.6. O sistema magnésio-água

O sistema magnésio-água é representado pelo diagrama de Pourbaix, o qual mostra o equilíbrio potencial em função do pH a 25°C, conforme mostrado na Figura 2.4.

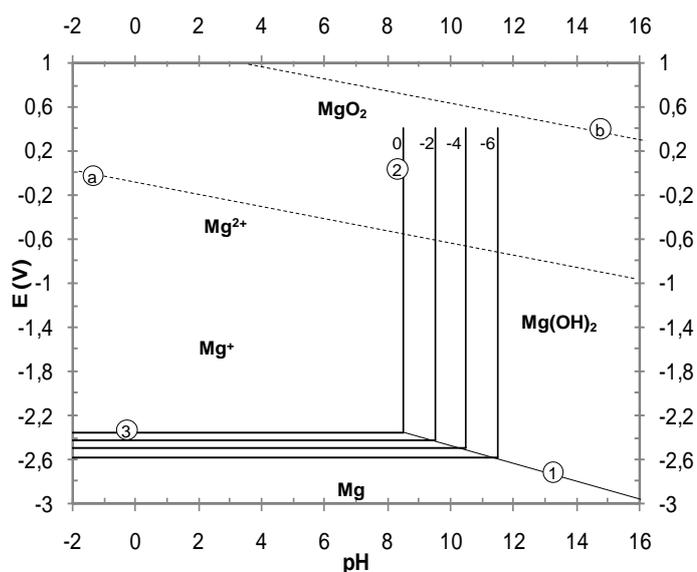


Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg/H₂O a 25 °C [5].

Esse gráfico mostra as espécies estáveis termodinamicamente em diferentes ambientes químicos com relação ao pH e corrosão, regiões de corrosão por passivação e imunidade, além dos prováveis produtos formados nas reações. Observa-se em toda a faixa de pH desse diagrama que o magnésio é um agente redutor (E^0 aproximadamente -2,5 eV). O metal é lentamente decomposto pela água a temperatura ambiente, oxida formando

íons Mg^+ e Mg^{2+} , enquanto os íons H^+ da água são reduzidos a $H_{2(g)}$. Assim, o magnésio metálico na presença do ar se oxida formando o óxido e, em meios alcalinos, esse óxido reage formando hidróxido. A formação do hidróxido neste caso atuaria como um recobrimento, protegendo o magnésio da corrosão. As condições para a formação desse filme dependem da natureza da solução e da natureza das impurezas no metal. O metal em meio ácido, dissolve-se formando os íons Mg^{2+} .

A Tabela 2.1 mostra os valores das entalpias e entropias das espécies do sistema MgO/H_2O .

Tabela 2.1 Entalpias e entropias padrão a 25°C [16].

Espécies	ΔH_f° (kJmol⁻¹)	ΔS° (JK⁻¹)
$H_2O_{(l)}$	-285,83	69,95
$MgO_{(s)}$	-601,23	26,95
$Mg(OH)_{2(sol)}$	-924,66	63,18
$Mg^{2+}_{(aq)}$	-466,96	-138,10
$OH^-_{(aq)}$	-230,05	-10,76

Observando os dados da Tabela 2.1, e baseado nos valores na Equação 2.1, verifica-se que a formação do hidróxido de magnésio é termodinamicamente mais estável, com $\Delta H_f^\circ = -323.43 \text{ kJmol}^{-1}$ em relação à da magnésia. Dessa forma, o óxido será teoricamente hidratado de acordo com a reação da Equação 2.1, sendo uma reação exotérmica.

Embora a reação de hidratação do MgO seja termodinamicamente favorável, o que diferencia um tipo de magnésia para o outro é a quantidade de defeitos gerados na estrutura, que por sua vez influencia diretamente na cinética de reação, ou seja, na velocidade de hidratação da magnésia. Dessa forma, quando se utiliza magnésia com menor área superficial, a velocidade de hidratação é rápida e, por outro lado, quando se utiliza magnésia mais densa, aquelas que passaram por vários processos de calcinação em temperaturas elevadas, a velocidade de reação é menor.

Partindo-se desses valores de entalpia e entropia e utilizando-se a equação de energia livre de Gibbs, tem-se:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_p - \Delta G^{\circ}_r, \quad (2.8)$$

Onde:

ΔG°_p : é a energia livre de Gibbs de formação dos produtos e

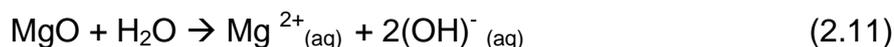
ΔG°_r : é a energia livre de Gibbs de formação dos reagentes.

$$\text{Logo, tem-se: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.9)$$

Substituindo-se os componentes de formação dos produtos e dos reagentes da Equação 2.8 na Equação 2.1 temos ΔG° :

$$\Delta G^{\circ} = (\Delta H_p^{\circ} - \Delta H_r^{\circ}) - T(\Delta S_p^{\circ} - \Delta S_r^{\circ}) \quad (2.10)$$

Sabe-se que na água, o óxido de magnésio dissolve-se na solução, conforme a reação química abaixo (Equação 2.11)



O equilíbrio da reação mostrado na Equação 2.11 e aplicando a Equação 2.9, obtém-se ΔG° .

Portanto, o equilíbrio da reação pode assim ser expresso:

$$\Delta G_{298} = \Delta G^{\circ}_{298} - RT \ln K \quad (2.12)$$

Onde, a constante de equilíbrio da reação representada na Equação 2.11 é:

$$k = \frac{[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2}{[\text{MgO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.13)$$

Desprezando-se a mudança de atividade da água líquida e do sólido, a atividade de $[\text{OH}^-]$ pode ser substituída por: $K_w = \frac{[10^{-14}]}{[H^+]}$ e aplica-se na Equação 2.12. Igualando a $\Delta G^{\circ}_{298} = 0$ e substituindo-se $-\log[H^+]$ por pH na equação de ΔG tem-se a concentração de Mg^{2+} .

Portanto, com essas equações pode-se construir um diagrama semelhante ao mostrado na Figura 2.5 o qual relaciona a influência do pH na solubilidade do MgO. Nesta figura, também é mostrado o domínio da estabilidade da reação de hidratação com formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre a do óxido de magnésio. Isto confirma a irreversibilidade da reação de hidratação do óxido de magnésio. Para esse sistema $\text{MgO-H}_2\text{O}$, um equilíbrio estável pode ser atingido somente após a hidratação do MgO e, a partir desses dados é possível calcular a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

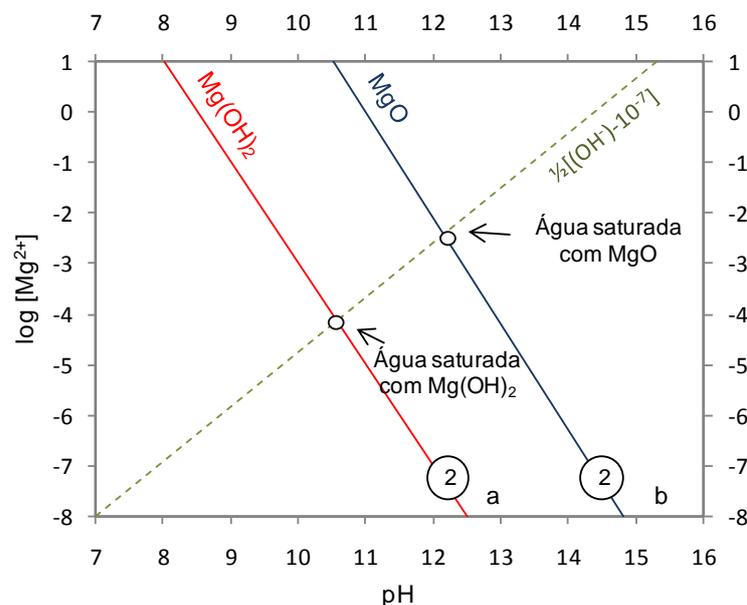


Figura 2.5 Características das soluções de MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em água pura [5].

2.7. Mecanismos de hidratação da magnésia

Existem na literatura vários mecanismos propostos para a hidratação da magnésia, mas de um modo geral, cada autor assume o seu modelo.

A magnésia se hidrata por meio da adsorção (física e/ou química) de moléculas de água formando uma camada de hidróxido de magnésio que pode atuar como uma barreira para a difusão da água nos estágios iniciais da hidratação [17,18] e, em determinadas condições de temperatura e umidade, esta pode interromper totalmente a reação [19]. Entretanto, quando em contato com a água na fase líquida ou vapor em temperaturas elevadas, sua superfície se modifica, dando início à reação de hidratação de forma rápida e dependendo de sua velocidade de formação e morfologia, o hidróxido gerado é capaz de desintegrar o material.

A reação que descreve esse processo [20,21,22,23] é apresentada na Equação 2.1. Quando há grande disponibilidade de água no meio, o hidróxido de magnésio ou brucita é preferencialmente formado. Essa forma é cristalina e pode ser detectada por meio de difração de raios X ou espectroscopia de infravermelho. No entanto, quando o MgO é exposto ao vapor de água, ocorre um aumento do pH do sistema, o CO₂ é dissociado na água levando a formação de ácido carbônico, H₂CO₃. O ácido formado reage com o MgO, formando carbonato de magnésio, como mostrado na reação da Equação 2.14. Esse material fica com aspecto semelhante a uma camada de bolor e ocorre principalmente em sínteres de magnésia estocados por longos períodos de tempo e na superfície de peças pré-moldadas expostas ao ar [17,18,23].



São encontrados na literatura dois mecanismos principais e distintos que descrevem a reação de hidratação da magnésia, na fase líquida e na fase vapor. No entanto, eles são diferenciados principalmente pela combinação pressão/temperatura em que a reação foi estudada. Portanto, a forma física como a magnésia e água se encontra deve ser determinante para o mecanismo da reação. O entendimento desses mecanismos é importante para aplicação em concretos refratários, considerando que inicialmente o MgO entra em contato com água na forma líquida, durante o processo de mistura e cura e, em seguida na forma de vapor, durante o processo de secagem em

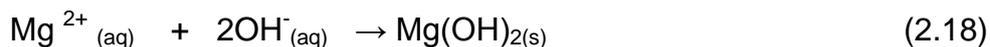
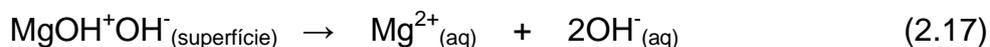
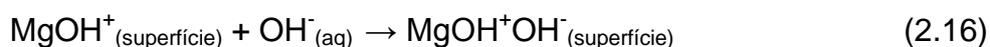
temperaturas mais elevadas. Nos concretos refratários, por ser poroso, existe a tendência do volume inicial gerado pela formação do hidróxido, se acomodar na porosidade do material. À medida que a reação avança, ocorre o crescimento dos cristais de hidróxido e as tensões de compressão geradas poderão superar a resistência mecânica do material levando a desintegração do material.

2.7.1. Reação da magnésia na presença de água na fase líquida

Esse mecanismo é baseado no princípio de Le Chatelier, no qual o óxido de magnésio passa por um processo de dissolução-saturação-precipitação. O mecanismo compreende a hidratação da magnésia na presença de água líquida e propõe que essa hidratação aconteça pela dissolução da magnésia, liberando íons Mg^{2+} e OH^- , promovendo a supersaturação desses íons seguida pela precipitação do hidróxido. Alguns pesquisadores [13,24,25] estudaram essa reação e desenvolveram diferentes maneiras para determinar qual a etapa é determinante na velocidade desta transformação. No entanto, existem muitas divergências nesses estudos, uma vez que cada um deles foi realizado com parâmetros diferentes, tais como: origem da matéria prima, meio de hidratação, temperatura e pressão.

Rocha *et al.* [26] propuseram um mecanismo de hidratação que foi observado pelas análises em temperaturas abaixo de 90°C. Esse estudo baseia-se em uma rota de adsorção/precipitação, resultando em um melhor controle da reação de hidratação para a utilização do $Mg(OH)_2$ como aditivo anti-chama em materiais poliméricos. Os autores sugeriram que a reação é controlada pela dissolução do óxido e que o mecanismo consiste das seguintes etapas: inicialmente, ocorre a adsorção da água na superfície da magnésia e sua difusão para o interior dos poros das partículas de MgO . Assim, o óxido de magnésio desenvolve cargas superficiais positivas ($MgOH^+$), como mostrado na Equação 2.15. Esse passo de adsorção é crucial para a hidratação da

magnésia podendo controlar o processo de precipitação do hidróxido. Dependendo da concentração de MgO na água, o pH da suspensão torna-se básico, devido à liberação de íons OH^- para o meio. A partir desse momento, os ânions OH^- presentes na suspensão se aproximam da superfície MgOH^+ e são adsorvidos fisicamente, como mostrado na Equação 2.16. Essa adsorção enfraquece as ligações entre os íons Mg^{2+} e OH^- , facilitando a dissolução do MgO, conforme Equação 2.17. Esses íons serão dissolvidos até atingir as concentrações de saturação, na faixa de pH 10, devido a concentração de íons OH^- . Assim, a precipitação do hidróxido é favorecida, conforme mostrado na Equação 2.18. A nucleação e o crescimento do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se dão imediatamente após o período de supersaturação e a velocidade de precipitação é limitada pela taxa de dissolução [26].



A Figura 2.6 apresenta a microscopia do processo após 1 hora de hidratação do MgO cáustico a 35°C. Nessa microscopia verifica-se a formação do hidróxido que cresceu na superfície do óxido após um período de supersaturação.

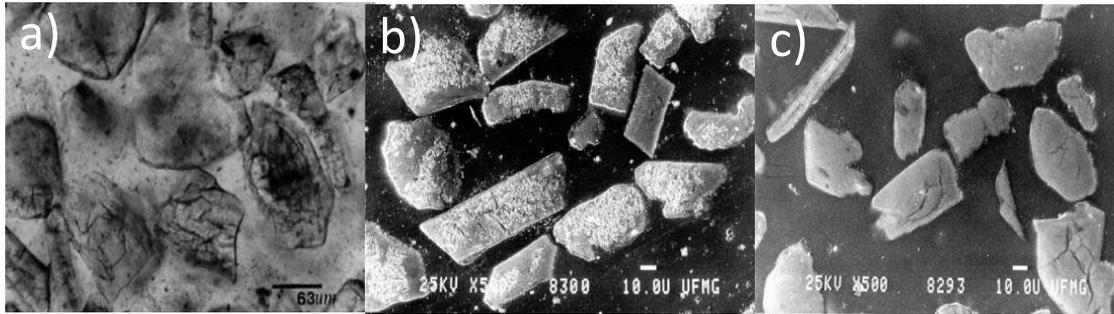


Figura 2.6 a) Magnésia cáustica antes da reação de hidratação, b) após a hidratação por 1 hora a 35°C e c) após a hidratação por 1 hora a 90 °C [26].

A Figura 2.7 mostra o perfil da reação de hidratação da magnésia em diferentes temperaturas, monitorando-se: a) quantidade de hidróxido formado b) quantidade de íons Mg^{2+} liberados ao meio pela dissolução do MgO [26].

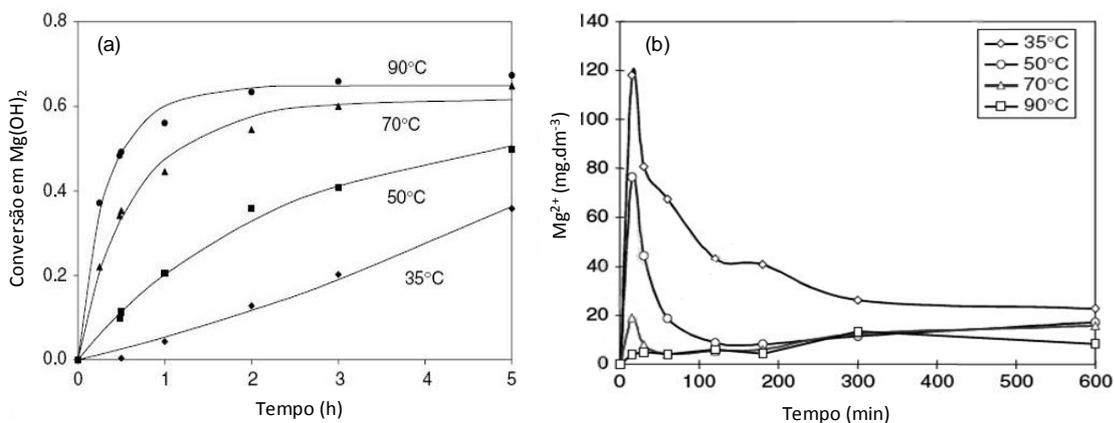


Figura 2.7 Reação de hidratação da magnésia em diferentes temperaturas, monitorando-se a) a quantidade de hidróxido formado, b) a quantidade de íons Mg^{2+} liberados ao meio pela dissolução do MgO [26].

No gráfico da Figura 2.7a, percebe-se que a formação do hidróxido se intensifica com o aumento da temperatura. Em geral, a taxa de conversão em hidróxido é rápida na primeira hora de reação e fica mais lenta à medida que aumenta-se o tempo. Percebe-se uma conversão mais lenta com a

temperatura de 35 °C e mais rápida à medida que aumenta a temperatura. Observa-se ainda, que em temperaturas baixas, a reação é governada pelo controle químico de dissolução do MgO, devido a baixa taxa de formação de hidróxido.

De uma forma geral, à medida que aumenta a temperatura, aumenta-se também a formação de Mg(OH)₂, independentemente do tempo de hidratação. No entanto, nas temperaturas de 70 °C e 90 °C, a partir do tempo de 2 horas de hidratação a quantidade de Mg(OH)₂ formado é praticamente constante, de modo que a reação passa a ser governada inicialmente por controle químico (até a conversão ser de aproximadamente 60%). A dissolução é rápida e, assim que a magnésia se dissolve, ela se hidrata, diferentemente da temperatura de 35 °C. Por exemplo, a 35 °C, inicialmente ocorre a dissolução do MgO de forma que se torna possível verificar um aumento da concentração de Mg²⁺ antes da precipitação de brucita. Em seguida (após 60% de conversão em hidróxido), a reação passa a ser governada pela difusão/migração da água através do hidróxido formado na superfície da magnésia (etapa mais lenta).

Analisando-se a Figura 2.6 e a Figura 2.7 pode-se dizer que as imagens mostram que o hidróxido foi formado em toda a superfície da magnésia e que, passado o tempo de 1 hora de reação, ocorreu a difusão da água através da camada de hidróxido que foi formada na superfície do MgO. O fenômeno de difusão, nesse momento governa, a reação.

2.7.2. Magnésia na presença de água na fase de vapor

Mikhail *et al.* [27] estudaram a hidratação da magnésia a 35 °C, utilizando o MgO obtido via calcinação em diferentes temperaturas do Mg(OH)₂ e do MgCO₃, variando-se a pressão da água de zero até a saturação. A partir de medidas termogravimétricas, obtiveram isotermas de adsorção/desorção da água. Além disso, realizaram-se padrões de difração de raios X e infravermelho para verificar as estruturas cristalinas presentes e as vibrações O-H relacionadas à adsorção de água. Os resultados mostraram que inicialmente

ocorreu a predominância de uma adsorção física rápida da água na superfície da magnésia (devido às fracas forças de van der Waals). Em seguida, ocorre o processo de adsorção química, onde a velocidade de reação é determinada pela difusão da água para o interior da rede cristalina do óxido. Dessa forma, o hidróxido consome as moléculas de água e precipita. Os autores concluíram que tanto a origem da magnésia quanto a temperatura de decomposição do precursor afetaram diretamente a velocidade de hidratação da magnésia.

Em outros estudos, Brindley *et al.*, [20,21] desenvolveram equações cinéticas de velocidade de reação para a hidratação da magnésia. Verificou-se que a etapa determinante (mais lenta) da reação ocorria na interface sólido/gás, excluindo a possibilidade desta ser a difusão do vapor de água através da camada de hidróxido produzida até a interface, como era defendida por Mikail [27].

Na Figura 2.8 é mostrado o esquema que representa os dois controles: (a) controle pela difusão do vapor de água através do hidróxido formado na superfície do MgO, defendido por Mikail [27] e (b) o controle pela reação da interface sólido/gás, assumido por Brindley [20,21].

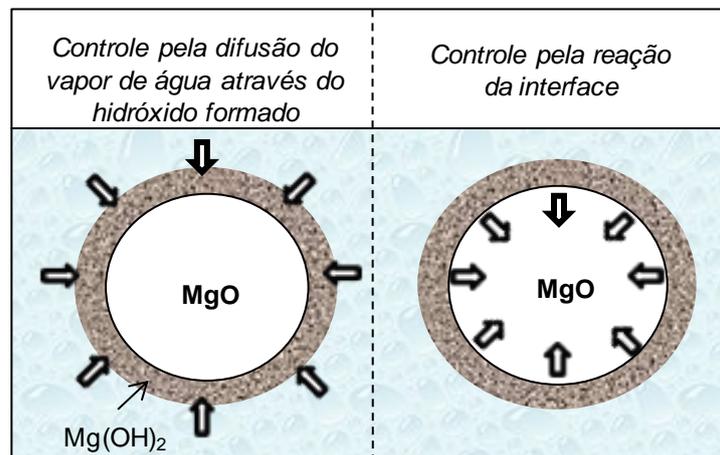


Figura 2.8 Esquema da etapa determinante da velocidade de reação propostas por Mikahil [27] e Brindley [20,21].

Feitknecht *at al.* [28] propuseram o seguinte mecanismo: (1) o vapor de água é fisicamente adsorvido para formar uma camada líquida de água na superfície do sólido; (2) a água reage com o MgO para formar uma camada

superficial de hidróxido de magnésio; (3) o hidróxido de magnésio dissolve-se na camada de água e, finalmente; (4) ocorre a precipitação do hidróxido, uma vez que a camada de água torna-se saturada com $Mg(OH)_2$.

Portanto, pode-se dizer que no sistema magnésia/vapor de água as reações sólido/vapor geralmente ocorrem em três etapas consecutivas: 1) difusão da substância para a interface de reação (meio→interface), 2) reação na interface envolvendo a nucleação e o crescimento do cristal e 3) difusão do produto de reação para o meio (interface→meio). No entanto, uma dessas etapas pode ser a determinante da reação global.

Outro mecanismo para a hidratação da magnésia encontrado na literatura foi proposto por Kitamura *et al.* [10] onde os autores fizeram uma comparação entre uma magnésia monocristalina e outra policristalina (Figura 2.9). Os autores mostraram que a reação de hidratação foi distinta para os monos e policristais de magnésia e, assim, esclareceram as divergências entre os estudos de Mikail [27] e Brindley [20,21] descritos anteriormente. Foi sugerido também que a velocidade de reação da hidratação em um monocristal foi determinada pela difusão do vapor de água através da camada de hidróxido. Assim, reportou-se que a hidratação do monocristal foi controlada pela difusão, ou seja, para magnésias monocristalinas apenas a etapa de difusão pode ser observada.

Esse estudo sugeriu ainda que a hidratação da magnésia policristalina ocorreu em três etapas que se diferenciam, principalmente, pela velocidade de reação. Inicialmente, verificou-se a formação de uma camada de hidróxido de magnésio preferencialmente na área dos contornos de grão (área mais reativa), conforme mostra a Figura 2.9. Após a formação do hidróxido, sua expansão volumétrica gera tensões na estrutura promovendo o microtrincamento de partículas com rompimento das ligações no contorno de grão. Esse processo leva a formação de partículas cada vez menores e à exposição de áreas ainda não reagidas. Sendo assim, a área e a velocidade de reação aumentam até que restem apenas as unidades cristalinas (monocristais) de menor reatividade, recobertas por uma camada de hidróxido de magnésio. A partir desse ponto, o processo de hidratação dos monocristais é mais lento,

obrigando a água a permear-se por uma camada de hidróxido, cobrindo os monocristais até alcançar o óxido. Nesse ponto, a velocidade da reação começa a diminuir e passa a ser governada pela difusão da água através da camada de hidróxido e o crescimento dos cristais de hidróxidos ocorre continuamente em direção ao centro do cristal. Dessa forma, a reação é inicialmente governada pela reação de interface (etapa lenta) e, posteriormente, pela difusão do vapor através do hidróxido.

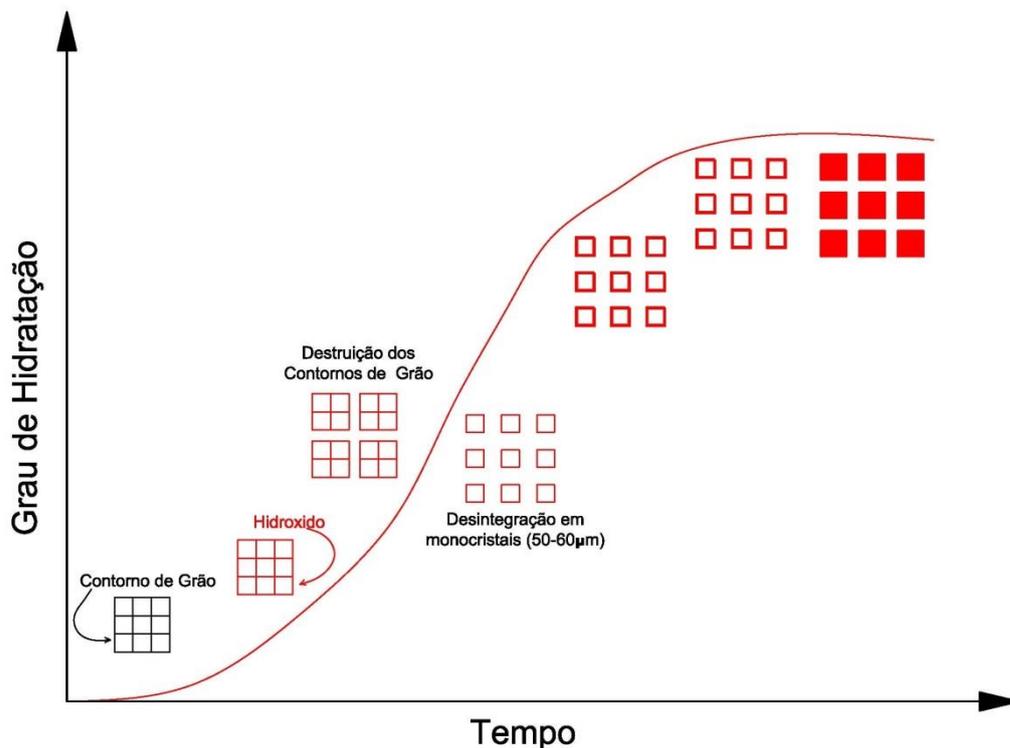


Figura 2.9 Mecanismo de hidratação proposto por Kitamura *et al* [10]

Vários outros autores estudaram a hidratação da magnésia, diferenciando a origem da matéria prima, assim como parâmetros e técnicas utilizadas [17,18,29]. Em geral, esses autores mostraram que os parâmetros mais importantes que podem influenciar a hidratação da magnésia são: tempo da temperatura de calcinação, temperatura de hidratação, área superficial e tamanho do cristal de MgO, densidade inicial, tamanho de partícula, razão entre sólido/líquido e também a agitação vigorosa das partículas em suspensão aquosa. No entanto, cada um assume seu modelo, considerando que cada um trabalha com um tipo de magnésia e com diferentes parâmetros.

2.8. Procedimentos adotados para modificar a hidratação do MgO

Em relação à hidratação do MgO, alguns trabalhos propuseram a adição de aditivos anti-hidratação com base nos mecanismos de Rocha, *et al* [26] e Kitamura, *et al* [10], e desenvolveram alguns procedimentos para reduzir a velocidade de hidratação da magnésia e seus efeitos. Algumas técnicas foram utilizadas para quantificar os produtos formados nestes testes, como a difração de raios X para identificar a intensidade dos picos, a espectroscopia de infravermelho e termogravimetria que permitem identificar e quantificar a formação de brucita e magnesita, o acompanhamento do módulo elástico ultrassônico do material em uma determinada condição de hidratação, o qual identifica o tempo necessário para que suas propriedades mecânicas comecem a se deteriorar. Essas técnicas permitiram compreender melhor o mecanismo de hidratação do MgO, os produtos formados e os fatores que mais influenciaram a reação [30,31,32].

Assim, uma série de procedimentos pode ser adotada, como modificações durante a sinterização da matéria prima, aditivos hidratantes ou anti-hidratantes, sendo alguns mostrados a seguir.

2.8.1. Introdução de impurezas no MgO policristalino

Nesse caso, impurezas de baixo ponto de fusão e com pouca ou nenhuma tendência a se hidratar (principalmente, B_2O_3 , em teores até 1% peso) são inseridas em composições de MgO policristalino por meio de calcinação. Como essas impurezas têm baixo ponto de fusão, durante o aquecimento elas migram e se concentram nos contornos de grão do MgO, formando um recobrimento. Como essa região é mais sensível à ação da água, o recobrimento impede a hidratação da magnésia. No entanto, teores acima de 0,5% em peso podem causar redução de refratariedade no produto final [33].

2.8.2. Recobrimento das partículas de MgO com barreiras hidrofóbicas

A utilização de organossilanos na superfície de MgO, faz com que esses agentes promovam uma barreira contínua, diminuindo a hidratação. Embora alguns trabalhos apontem bons resultados para essa solução em suspensões aquosas de MgO, outros, conduzidos em concretos refratários contendo pó de alumínio silanizado e cimento de aluminato de cálcio resultaram em desempenho insatisfatório [34,35]. Nesse caso, a abrasão das partículas do concreto durante a mistura e o elevado pH do meio rompem esta barreira, anulando o efeito desejado, sugerindo que tal técnica também não seja efetiva em concretos contendo MgO.

O ácido oxálico [36], o ácido cítrico e outros quelantes [37], também foram utilizados com essa finalidade. Esses aditivos possuem cargas negativas em pHs acima dos pKas de seus grupos ácidos e apresentam elevada afinidade por íons metálicos, formando complexos estáveis. Na presença da magnésia, na etapa de sua dissolução, estes capturam os íons Mg^{2+} , formam complexos estáveis ou podem adsorver-se na superfície do MgO devido à atração eletrostática entre a magnésia carregada positivamente e os íons quelantes carregados negativamente. No entanto, a adição dessa classe de aditivos, pode levar a um aumento do grau de hidratação, dependendo da quantidade de quelante adicionado. Isto se deve ao complexo Mg^{2+} - quelante ser mais estável do que o complexo Mg^{2+} - água.

2.8.3. Substituição do MgO por espinélio pré-formado

Nessa técnica o MgO é substituído por espinélio ($MgAl_2O_4$) pré-formado. A pré-espinelização do MgO reduz significativamente sua tendência à hidratação e os diversos problemas associados como perda de fluidez, tempo de trabalhabilidade e, ainda, a expansão volumétrica [38,39]. No entanto, o desempenho dos refratários com a espinelização in-situ alcançam melhores resultados do que com a formulação pré-formada, já que a anterior é

energeticamente mais favorável pelo menor número de operações envolvidas e a além de apresentar uma maior densificação da estrutura, reduzindo a porosidade, a permeabilidade e gerando tensões internas de compressão que atuam como mecanismo tenacificador.

2.8.4. Aditivos anti-hidratação

Alguns aditivos foram testados como inibidores de hidratação em suspensões e concretos contendo sínter de MgO [37,40,41,42]. Entre os de melhor desempenho está o ácido cítrico, recentemente estudado [37]. Na presença de ácido cítrico e outros compostos quelantes, os autores verificaram que esses aditivos são promissores na anti-hidratação de suspensões de sínter de MgO. Em meio aquoso, o ácido cítrico se dissocia resultando em íons negativos (Cit^{n-} , $n = 3, 2$ ou 1 , dependendo do pH da suspensão) com grande afinidade química por íons positivos, levando à formação de compostos inertes. Na primeira fase da hidratação ocorre a formação de espécies de MgOH^+ na superfície das partículas. Os íons citratos se adsorvem na superfície positiva, formam uma camada protetora, resultando em uma baixa solubilidade do citrato de magnésio. Isto reduz significativamente a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para outros compostos, como lactato de alumínio, NaF, NaCl, CaF_2 , MgCl_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 , devido a falta de sistematização desses estudos, os autores não puderam atribuir a redução da hidratação à sua adição [43].

A microssílica tem sido testada em alguns sistemas para inibir, ou diminuir a hidratação da magnésia [42,44,45,46,47]. A adição de microssílica, por ser um óxido ácido, deve reagir formando um sal, o silicato de magnésio. Mullick *et al* [42], afirmaram que os mecanismos de estabilização de cimentos com alto teor de MgO na presença de sílica ocorrem com a formação de silicatos de magnésio hidratados, conferindo assim, maior resistência mecânica a verde. Alguns fatores importantes devem ser considerados tais como: poder ser aplicado facilmente nas formulações, aumentar a fluidez dos concretos e acomodar as tensões expansivas geradas pela espinelização in-situ, devido a

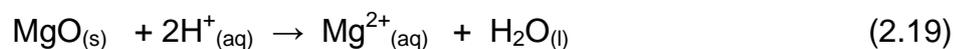
fase cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), de baixo ponto de fusão que pode ser formada

Sais à base de cloreto (MgCl_2 e CaCl_2) foram testados como agentes anti-hidratação para MgO , por meio das técnicas de Expansão Volumétrica Aparente (EVA) e Grau de hidratação [48], os quais mostraram que a expansão e o grau de hidratação diminuem na presença de CaCl_2 e aumenta na presença de MgCl_2 . Essa investigação foi justificada com base nos efeitos relacionados ao deslocamento de equilíbrio químico (efeito do íon comum) e os autores concluíram que: i) a presença de um ânion fortemente eletronegativo (Cl^-) poderia diminuir a velocidade de precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$; ii) por outro lado, a introdução de cátions Mg^{2+} (íon comum ao do MgO) aceleraria a reação e iii) a presença de um outro cátion supostamente inerte (Ca^{2+}) no sistema diminuiria a hidratação.

2.8.5. Aditivos hidratantes

Outra série de aditivos testada são os chamados hidratantes, utilizados para acelerar a reação de hidratação do MgO . Os resultados têm mostrado que se a expansão resultante for pequena ela será suficiente para não romper o material. Adicionalmente, estes aditivos podem ser utilizados para outras aplicações como a geração de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como os aditivos agentes anti-chamas e fertilizantes.

Kgabo P. Matabola *et al* [49] estudaram a hidratação do MgO na presença de vários agentes hidratantes e analisaram o efeito do pH com a temperatura. Verificou-se que o pH das suspensões contendo acetato de magnésio e para os outros aditivos diminuiu e os autores sugeriram que em soluções ácidas (alta concentração de H^+) a solubilidade do MgO aumentou, o que favorece a dissociação conforme mostra a Equação 2.19.



Nesses mesmos estudos mostraram a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir da sua hidratação na presença de diversos aditivos em função da temperatura, sendo que até $50\text{ }^\circ\text{C}$, menos de 10% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi formado. Acima de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumentou com a temperatura. Todos os agentes tiveram respostas similares quando comparados com a água, com exceção do acetato de sódio. O maior percentual de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi formado com acetato de magnésio devido a presença dos íons acetato e Mg^{2+} . No entanto, para acetato de sódio, a formação de hidróxido é inferior em relação aos outros aditivos.

As análises do efeito da área superficial do MgO em função da temperatura indicaram que com acetato de magnésio e ácido acético as suspensões apresentaram um aumento da área superficial com o aumento da temperatura. Para o ácido as áreas foram de $9,10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e de $16,07\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para as temperaturas de 60°C e 80°C , respectivamente, enquanto que com acetato de magnésio foi de $10,47\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e de $28,44\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para as mesmas.

Fillippou *et al.* [50] relataram uma alta hidratação do MgO que resulta na formação de partículas de hidróxido com elevada área superficial, quando na presença de alguns aditivos hidratantes. Os autores atribuíram esse efeito alcançado com acetato de magnésio e ácido acético à diminuição da forma cristalina e aumento da formação de agregados e, principalmente devido ao poder de complexação do acetato de magnésio.

O mecanismo proposto para essa reação é o descrito pelas etapas seguintes:

1) Dissociação do acetato de magnésio, conforme Equação 2.20:



O íon $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ permanece em solução e o íon acetato se hidrolisa, conforme Equação 2.21.



O íon acetato remove prótons da molécula de água formando o ácido acético (ácido fraco) e gera íons hidroxilas hidratados, $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, e promove uma solução básica ($\text{pH}>7$). Assim, a dissolução da magnésia pode ocorrer por dois caminhos:

(i) Complexando com o íon acetato formado, conforme Equação 2.22.



(ii) ou ocorre diretamente por ataque do ácido acético formado na solução, conforme Equação 2.23:



A dissociação dos complexos de magnésio e a precipitação da brucita na solução ocorrem devido à supersaturação, conforme indicado nas Equações 2.24 e 2.25:



O acetato de magnésio acelera a hidratação, influencia a morfologia e a distribuição das partículas de hidróxido formado, conforme mostra a Figura 2.10. Para a hidratação em água, os cristais de hidróxido formados apresentam forma esférica, indicando que o hidróxido precipitado permanece na superfície das partículas “mãe”, Figura 2.10a. Já na presença de acetato de magnésio, os cristais de hidróxido formados não permanecem todos na superfície da magnésia, mas sim no meio da solução em forma de pequenas placas, Figura 2.10b.

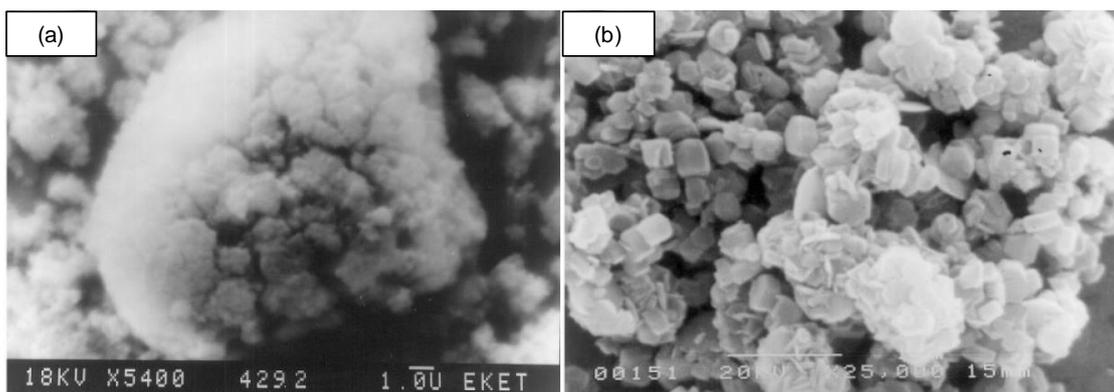


Figura 2.10 Micrografia do sínter de magnésia hidratado: a) em água pura: precipitação b) em solução de acetato [50].

2.9. Variáveis que influenciam a hidratação

Não existe ainda, uma teoria bem aceita sobre ação dos aditivos sobre as partículas de MgO durante a etapa inicial da hidratação inicial e sobre os seus produtos. Desta forma é de fundamental importância a avaliação dos efeitos provocados nas partículas de MgO e nas propriedades reológicas dos constituintes com a hidratação.

A reação química do MgO com água e com outros aditivos resulta em produtos que possuem características de expansão e endurecimento e são mais complexas do que a simples conversão entre compostos anidros e hidratos. Nesse sentido, o grau de hidratação do MgO pode ser acompanhado por meio da determinação dos teores das fases anidras e hidratadas, pela determinação do teor de água quimicamente combinado, pela determinação da concentração iônica na fase aquosa e pela evolução do calor liberado pelas reações de hidratação. Dessa forma, a cinética de hidratação pode ser acompanhada por meio da determinação da taxa de liberação do calor gerado pela reação química, conforme perfil da curva de evolução de calor do MgO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo estão descritos os materiais e os métodos utilizados. Inicialmente são apresentadas as características físico-químicas das matérias-primas utilizadas neste estudo e que foram analisadas. Em seguida, foram investigados os efeitos de aditivos na hidratação do MgO (sínter e cáustico). Os aditivos estudados pertencem aos seguintes grupos: hidratantes/anti hidratantes (cloretos de cálcio e magnésio e fluoretos de cálcio e magnésio) e quelantes (ácido acético, acetato de magnésio, ácido cítrico e EDTA ácido). Foram realizados os experimentos de grau de hidratação, expansão volumétrica aparente e uma análise da configuração de trincamentos das amostras para análises da reação de hidratação. Foi verificado quais seus pontos críticos, e assim foi proposto um mecanismo para explicar os resultados apresentados. Foram empregadas as técnicas de caracterização por MEV, difração de raios X, Potencial Zeta, Condutividade iônica sem e com variação da temperatura, resistência mecânica à compressão, medida de porosidade aparente, DSC/TG/DTG e para as medidas de exotermia de reação foi desenvolvido um calorímetro.

3.1. Matérias primas utilizadas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Magnesita Refratários S.A., Brasil, como sínter de MgO, (M30, com tamanho de partícula < 45µm) e uma magnésia cáustica (QMAG 200AR). As características físicas e químicas destes materiais a base de MgO utilizados neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades físicas e composição química das matérias-primas à base de MgO.

Tipos de MgO		MgO sínter	MgO cáustica
Propriedades físicas	Diâmetro médio D_{50} , (μm)	7,76	16,58
	Densidade (g/cm^3)	3,53	3,38
	Área superficial (m^2/g)	1,05	24,57
Composição química (%-p)	MgO	98,17	98,38
	CaO	0,84	0,88
	SiO ₂	0,33	0,17
	Fe ₂ O ₃	0,41	0,42
	Al ₂ O ₃	0,12	0,05
	CaO/SiO ₂	2,54	5,18
	Impurezas	-	-

3.2. Aditivos utilizados:

3.2.1. Sais ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgF_2 e CaF_2)

Estes compostos, devido às suas características químicas podem, por um lado, acelerar a reação de hidratação, por outro, o Cl^- ou F^- ainda podem agir protegendo a superfície do MgO, desfavorecendo a reação de hidratação do óxido de magnésio. A ação destes aditivos foi testada por meio da avaliação do grau de hidratação, expansão volumétrica aparente – EVA, análise do grau de configuração de trincamento das amostras, DSC/TG/DTG, Potencial Zeta, Condutividade iônica, pH, MEV e difração de raios X das amostras preparadas. Com esses dados avaliou-se a reação de hidratação do MgO para enfim selecionar um aditivo, que poderá ser aplicado com eficiência em concretos refratários.

3.2.2. Quelantes

Os agentes quelantes (ácido cítrico, ácido acético, acetato de magnésio e EDTA ácido) podem ser utilizados para remover íons metálicos de soluções e quando dissociados, sua parte negativa possui elevada afinidade por íons metálicos como o Mg^{2+} . Por isso, podem atuar na etapa de dissolução do MgO complexando-o e dificultando a precipitação do hidróxido ou por outro lado a favor da reação de hidratação, dissolvendo a magnésia e levando à precipitação do hidróxido. Para um melhor entendimento, neste trabalho, estes aditivos foram apresentados e comparados em dois grupos: 1) ácido acético e acetato de magnésio e 2) ácido cítrico e EDTA.

3.3. Preparação das suspensões

As suspensões (80 %-p de sólidos) de sínter de magnésia (M30) e (67,70 %-p de sólido) de MgO cáustico (QMAG 200AR) da Magnesita Refratários S.A. foram preparadas em duas etapas. 1) Inicialmente, dissolveu-se os aditivos, (de 0,1 até 0,7 %-peso) em água deionizada previamente resfriada a 10°C (este procedimento foi utilizado para neutralizar as variações de temperatura decorrentes da dissolução dos aditivos). 2) Em seguida, acrescentou-se a magnésia à essa solução em um misturador de bancada (Ética Equipamentos Científicos S.A.), com rotação equivalente a 75% da potência máxima do equipamento, durante 2 min. Para as medidas de condutividade iônica utilizou-se até a composição de 1 %-peso de aditivo.

3.4. Estudos da hidratação da magnésia

Após a obtenção das amostras, foram utilizadas técnicas para avaliar os efeitos da reação de hidratação com base nas três principais características consideradas importantes para o trabalho: o quanto a amostra hidrata, o quanto se expande e o quanto trinca, conforme esquematizado na Figura 3.1.

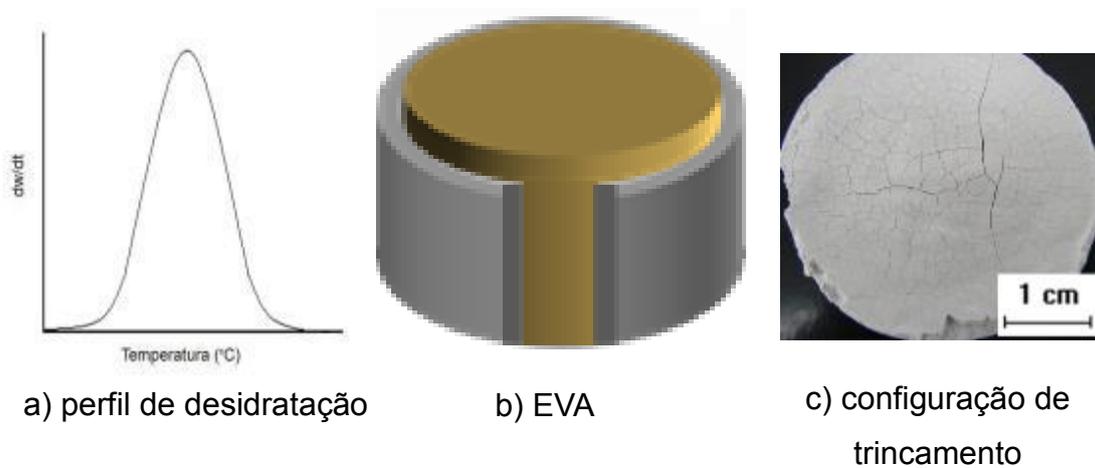


Figura 3.1 Esquemática das três características a serem analisadas nas amostras: a) perfil de desidratação - GH, (b) Expansão Volumétrica Aparente (EVA) e (c) configuração de trincamento de amostra

3.4.1. Grau de hidratação

A amostra após a sua preparação (sub-item 3.3) com o MgO sinter, foi colocada em moldes cilíndricos poliméricos não aderentes e hidratada em uma câmara climatizada marca Vötsch 2020 durante 7 dias a 50 °C e com umidade relativa de 80%, enquanto para o MgO cáustico apenas 24 horas. Após esse período as amostras foram secas por 5 horas a 200 °C para a retirada da água livre. Em seguida, as mesmas foram pesadas antes e após um tratamento térmico de 5 horas a 800 °C. A diferença de massa entre as duas medidas indica a quantidade de água que foi liberada devido à desidratação da brucita. Essa quantidade de água que foi liberada foi utilizada para se estimar o grau de hidratação utilizando-se a Equação 3.1 abaixo:

$$GH = \frac{(M_i - M_f)}{(f \cdot M_i)} \cdot 100 \quad 3.1$$

em que:

GH = Grau de Hidratação (%), M_i = peso da amostra a 200°C , M_f = peso da amostra a 800°C e f = fator de correção,

$$f = \frac{M_{H_2O}}{M_{MgO}} = 0,45$$

Dessa forma, o grau de hidratação reflete a quantidade de magnésia que reagiu com a água transformando-se em hidróxido.

3.4.2. Expansão Volumétrica Aparente - EVA

A medida de Expansão Volumétrica Aparente avaliou os danos físicos causados devido à hidratação. A técnica utiliza moldes poliméricos cilíndricos não aderentes, com paredes finas e flexíveis capazes de se expandir durante a hidratação. A expansão do MgO deforma o molde e permite que a medida das dimensões seja feita de forma padronizada, como mostrado na Figura 3.2.

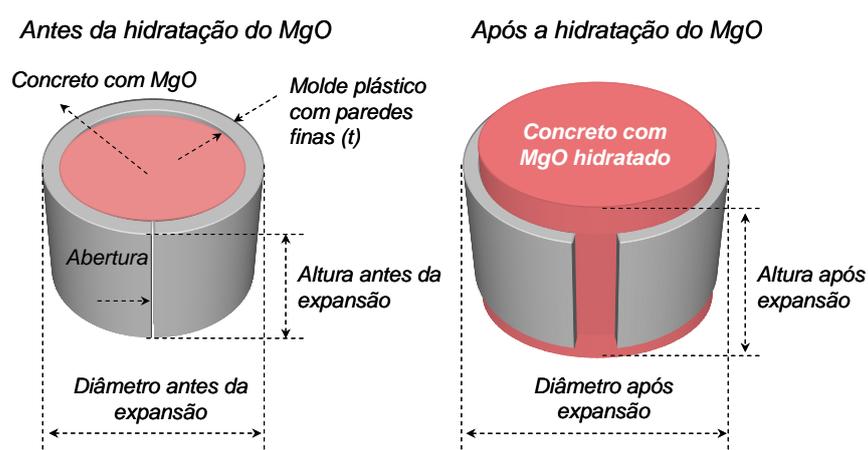


Figura 3.2 Ilustração da técnica de expansão volumétrica aparente, EVA [48]

Após a preparação das suspensões, estas foram moldados em cilindros de 40 mm x 40 mm, Em seguida, as amostras foram colocadas em

uma câmara climática Vöestch 2020, a 50°C, com umidade relativa a 80%. As medidas de expansão volumétrica aparente (EVA) foram realizadas em intervalos de 24 h para o sínter durante 7 dias de hidratação e a cada 1 hora por um período de 24 h para o cáustico. Após a expansão foi calculada a diferença percentual entre os volumes final e inicial, e utilizou-se as Equações 3.2 e 3.3 para determinar o valor da EVA em função do tempo.

$$V_i(mm^3) = \frac{H_i \pi (D_i - 2t)^2}{4} \quad (3.2)$$

$$EVA(\%) = 100 \left(\frac{V_{final} - V_{inicial}}{V_{inicial}} \right) \quad (3.3)$$

Em que, t é a espessura da parede do molde, $V_{inicial}$ é o volume da amostra inicial em um determinado tempo, V_{Final} é o volume expandido.

3.4.3. Configuração de trincamento das amostras

Durante a hidratação ocorre a expansão devido a transformação do MgO em Mg(OH)₂. A expansão volumétrica muitas vezes tensiona o corpo de prova, gerando trincas e danos mecânicos ao material. Por isso, uma análise da configuração de trincamento de como ficou a amostra após a hidratação foi feita por meio de inspeção visual e análise de fotos dos materiais preparados.

3.5. Parâmetros estudados da reação de hidratação

Após os testes preliminares de grau de hidratação, expansão volumétrica aparente e análise da configuração de trincamento da amostra,

optou-se por efetuar um estudo detalhado da reação de hidratação em presença dos aditivos selecionados, para verificar quais os pontos críticos, e assim tentar obter um mecanismo para contê-la. Os seguintes itens foram explorados: 1) mudança do meio de hidratação com a adição de diferentes aditivos na água, 2) influência da temperatura, 3) estabilidade do material durante o período de hidratação do MgO e 4) caracterização física e comprovação da atuação dos aditivos.

3.5.1. Potencial Zeta

A maioria das partículas quando em contato com o meio aquoso adquire uma carga elétrica na superfície. Essas cargas são provenientes dos mecanismos de: ionização da superfície, da dissolução de íons, da adsorção de íons provenientes da solução e dos defeitos na rede cristalina. O deslocamento diferencial das partes da dupla camada elétrica leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético, podendo ser medido por meio dos quatro fenômenos: eletroforese, eletroosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação. O potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo (partícula e líquido), na presença de um campo elétrico alternado é chamado potencial zeta (ζ). O ponto correspondente à atividade dos íons determinantes do potencial em que a carga superficial é zero é denominado ponto de carga zero.

O potencial zeta, a condutividade iônica e o pH foram medidos por meio de um aparelho de Potencial Zeta (Matec Applied Sciences, modelo Zeta-APS, USA), cuja faixa de frequência da medição é de 2 a 100 MHz e condutividade de 1 a 100.000 μ Siemen/cm. Os resultados foram apresentados na forma de curvas de Potencial Zeta, condutividade iônica e pH versus tempo para averiguar as características das partículas de magnésia na presença e ausência de aditivos e sua variação da carga superficial em função do tempo

por meio de medidas de respostas eletroacústicas. Amostras de 12,5%p de sólidos foram preparadas e misturadas no próprio equipamento. Esse teste facilitou a compreensão dos mecanismos de adsorção dos aditivos sobre a superfície da magnésia.

3.5.2. pH

A medida de pH foi utilizada para monitorar as espécies iônicas da suspensão no decorrer do tempo de reação. Essa medida foi feita por meio de um pHmetro, Orion VERSA STAR (Thermo Scientific, Inglaterra) nas temperaturas de 10, 25, 40, 60 e 80°C por 60 minutos. Os resultados foram apresentados na forma de evolução do pH em função do tempo.

3.5.3. Condutividade iônica

A condutividade iônica é uma medida da habilidade de uma substância ou material de transportar cargas de natureza iônica. A condutividade iônica permite indicar a concentração das espécies iônicas que estão presentes na suspensão em função do tempo de hidratação. As medidas de condutividade iônica foram realizadas utilizando-se um condutímetro Orion VERSA STAR (Thermo Scientific, Inglaterra), cuja faixa de medida varia entre 40 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 200 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ e um banho térmico (Brookfield, erro $\pm 0,1^\circ\text{C}$), nas temperaturas de 10 °C, 25 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C por 60 minutos. Os resultados foram apresentados na forma de curvas de condutividade iônica versus tempo.

3.5.4. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. É uma técnica com vasta área de aplicação na determinação do comportamento térmico dos materiais.

A derivada da curva TG, conhecida como DTG, é uma valiosa ferramenta de visualização e melhor elucidação das alterações das curvas TG, visto que variações seguidas uma após outra ou muito próximas não são distinguíveis quando não se efetua a derivada.

Os principais parâmetros fornecidos pela DTG são: a temperatura inicial de cada transformação, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (derivada originária do ponto de inflexão da curva de TG) e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico.

Para a análise termogravimétrica (TG e DTG) foram utilizadas as amostras após o período de hidratação, na forma de pó. As curvas foram obtidas em um analisador térmico simultâneo (STA 449F3, Jupiter, da Netzsch), composto por um forno de carbetto de silício, um sensor para DSC-TG com termopar tipo S e uma microbalança com precisão de $1\mu\text{g}$. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($\text{N}_2 = 80\%$ e $\text{O}_2 = 20\%$), vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e temperatura da ambiente até 800°C . A perda de massa referente a decomposição de material e resíduo formado foi calculada nas temperaturas de decomposição dos materiais.

Os registros das curvas de TG e DTG foram expressos em termos de perda de massa versus temperatura ($^\circ\text{C}$) [51] e possibilitou avaliar a quantidade do produto com relação à adição de água.

3.5.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC (Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica de análise térmica que permite medir a diferença de energia fornecida (endotérmico) ou liberada (exotérmico) por uma substância em relação a um material de referência, em função da temperatura, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (isotérmico ou não isotérmico) [52]. Durante transições térmicas, a amostra pode requerer maior (endotérmica) ou menor (exotérmica) energia do que a referência para que ambas permaneçam com a mesma temperatura [53]. Isto é possível através do fornecimento de energia para a amostra ou para a referência dependendo do processo envolvido ser exotérmico ou endotérmico. Quando a amostra absorve energia (processo endotérmico) o equipamento estabiliza a temperatura fornecendo-lhe a energia necessária e vice-versa. Esta técnica proporciona informações tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reação e outros [54].

Esta análise foi obtida em um analisador térmico simultâneo (STA 449F3, Jupiter, da Netzsch) nas mesmas condições das análises de TG. Os registros das curvas de DSC foram expressos em termos de DSC versus temperatura (°C) [51].

3.5.6. Exotermia da reação

A medida do calor de reação das amostras foi realizada em um calorímetro isotérmico diferencial projetado e construído neste trabalho. O calorímetro diferencial consiste em duas células: a célula da amostra e a célula de referência. As duas células são isoladas termicamente por um adesivo de poliuretano expansível e ligadas por duas termopilhas peltier de 40 x 40 cm, de

modo a formar uma termopilha térmica diferencial, cuja tensão é proporcional ao fluxo de calor. Os dados de temperatura da amostra e da tensão diferencial oriunda do calor gerado são armazenados a cada um (01) segundo por um registrador de dados da marca PICO TC-08 (Pico Technology Ltd., UK: 20 bits, 8 canais, resolução de tensão 1 μ V) conectado a um computador com o software Windows PicoLog. As partes construtivas do calorímetro isotérmico diferencial desenvolvido pode ser observado no Apêndice A.

A temperatura da amostra e da referência é obtida por meio de termopares do tipo k inseridos em ambas as células do equipamento. O sinal de tensão das termopilhas é convertido posteriormente em calor, no tempo t , por grama de magnésia reagida. Foram utilizados nos porta amostras 5g de água e 10 g de magnésia caustica. Assim, a Equação 3.4 que mede a quantidade de calor total (Q_t) envolvido na reação de hidratação por grama de magnésia (J/g) num calorímetro isoperibol (isotérmico) é dada por:

$$Q(t) = \frac{C_p}{m} \left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t) \right) \quad (\text{A.7})$$

em que:

C_p é a capacidade de calor efetiva do calorímetro, J/°C;

β é constante de resfriamento do calorímetro, h⁻¹;

m é massa da magnésia;

3.6. Caracterização física e mecânica do material

3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi avaliada a evolução da morfologia de formação da brucita na presença dos diferentes aditivos em suspensão aquosa. A análise química foi obtida por meio de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplada ao

microscópio eletrônico de varredura (MEV) - FEI Magellan 400L operando com 20 kV em modo elétrons secundários.

As amostras foram preparadas conforme procedimento descrito no sub item 3.3. Sendo posteriormente espalhadas sobre uma fita adesiva e recobertas com uma fina camada de ouro com o auxílio de um equipamento Balzers, SCD50, Sputter Coater.

3.6.2. Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas ou o aparecimento de novas fases e quantificação do material na presença de aditivos foi determinado a partir da técnica de difração de raios X. As análises foram realizadas em amostras antes e após serem hidratadas e, após serem retiradas da água de hidratação e mantidas por um período de 5 horas na temperatura de 110°C. As amostras foram trituradas e peneiradas em malha U.S Tyler # 325 mesh e os pós foram submetidos à análise. Os difratogramas foram avaliados na faixa de 2θ variando de 4° – 80°, à temperatura ambiente, em um equipamento de marca Bruker (D8 Focus, Alemanha) com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$) e filtro de Ni, voltagem de 40 kV e emissão de corrente de 40 mA.

As fontes de MgO também foram avaliadas antes da mistura com água como referência e o tamanho médio de cristal (M) calculado utilizando-se a Equação de Scherrer, Equação 3.4. O banco de dados utilizado na análise foi o ICDD, da Bruker, fichas para o MgO (01-071-1176) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (01-074-2220).

$$D_c = 0.9 \lambda / \beta \cos(\theta) \quad (3.4)$$

em que, λ é o comprimento de onda dos raios X (1.5406 Å para $\text{K}\alpha = \text{Cu}$), β é a largura correspondente à meia-altura do pico máximo de difração e θ é o ângulo de difração de Bragg [55].

A quantificação das fases cristalinas presentes foi analisada utilizando-se o método de Rietveld por meio do programa TOPAs (Bruker, Alemanha), usando o banco de dados ICDD software EVA da Bruker e fichas MgO (01-071-1176) e Mg(OH)₂ (01-074-2220).

3.6.3. Resistência mecânica uniaxial

A determinação da resistência à compressão uniaxial foi feita de acordo com a norma NBR - 7215-90 da ABNT. O ensaio de compressão uniaxial foi realizado no Laboratório do GDCM do IFMA, utilizando uma máquina universal de ensaios, marca EMIC, com uma célula de carga de capacidade máxima de 20 kN. Para a avaliação da resistência mecânica, as amostras de sinter de magnésia foram moldadas em forma cilíndrica (40x40) mm depois de curados em sete (07) dias, foram rompidos, sob velocidade de carregamento de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s. A resistência à compressão foi calculada individualmente para cada corpo-de-prova, dividindo-se a carga de ruptura pela área da seção transversal do corpo-de-prova. A resistência média foi calculada pela média aritmética das resistências individuais de quatro (04) corpos-de-prova para cada condição estudada.

3.6.4. Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) das amostras de sinter de magnésia foi medida aplicando-se o método de Arquimedes em amostras cilíndricas (40 mm de diâmetro e de altura), usando querosene como líquido de imersão ($\rho=0,80\text{g/cm}^3$), segundo a norma ABNT NBR 6220 [56]. Tal propriedade é determinada por meio das medidas do peso seco das amostras (P_s), do peso imerso (P_i) e do peso úmido (P_u), como apresentado na equação (3.5). Antes

dessas medidas, as amostras permaneceram imersas em querosene durante 24 horas sendo às 2 horas iniciais sob vácuo a uma pressão de 6 KPa.

$$PA(\%) = 100x \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \quad (3.5)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item será apresentada uma discussão geral dos dois tipos de magnésia utilizados e outra detalhada sobre os resultados obtidos para a hidratação da magnésia em suspensões aquosas de MgO cáustico e sínter de magnésia. Em seguida, serão apresentados por grupos de aditivos: sais solúveis (CaCl_2 e MgCl_2), sais insolúveis (MgF_2 e CaF_2) e quelantes (ácido acético, acetato de magnésio, ácido cítrico e EDTA). Dentre esses aditivos, foram feitos para CaCl_2 e MgCl_2 , análises do processo de exotermia da reação de hidratação da magnésia.

4.1. Aspecto geral das magnésias utilizadas

Foram testados dois tipos de magnésia cuja caracterização é apresentada na Tabela 3.1, a magnésia M30 classificada como sínter de MgO e a QMAG-200AR classificada como magnésia cáustica. Uma das diferenças entre as duas é o grau de pureza, pois são provenientes de minas distintas e, portanto, possuem diferentes características químicas, principalmente a respeito do tipo e quantidade de impurezas. O MgO sínter passa por duas etapas de tratamento térmico: calcinação e sinterização e, portanto, são menos reativas. A magnésia cáustica sofre apenas um processo térmico (calcinação) e, portanto, apresenta maior reatividade e conseqüentemente maior tendência à hidratação.

Outro fator a ser considerado diz respeito à relação CaO/SiO_2 (C/S) sendo 2,54 para o MgO sínter e 5,18 para o MgO cáustico. Quanto maior for essa razão maior a tendência da presença de CaO livre e, conseqüentemente, de gerar uma expansão volumétrica mais pronunciada e resultar em maiores danos durante o processamento de concretos, pois o CaO reage mais facilmente com a água, formando portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.1.1. Grau de hidratação e expansão volumétrica aparente da magnésia

A Figura 4.1 apresenta os valores do grau de hidratação e Expansão Volumétrica Aparente – EVA de duas magnésias (MgO cáustico e MgO sínter) em função do tempo.

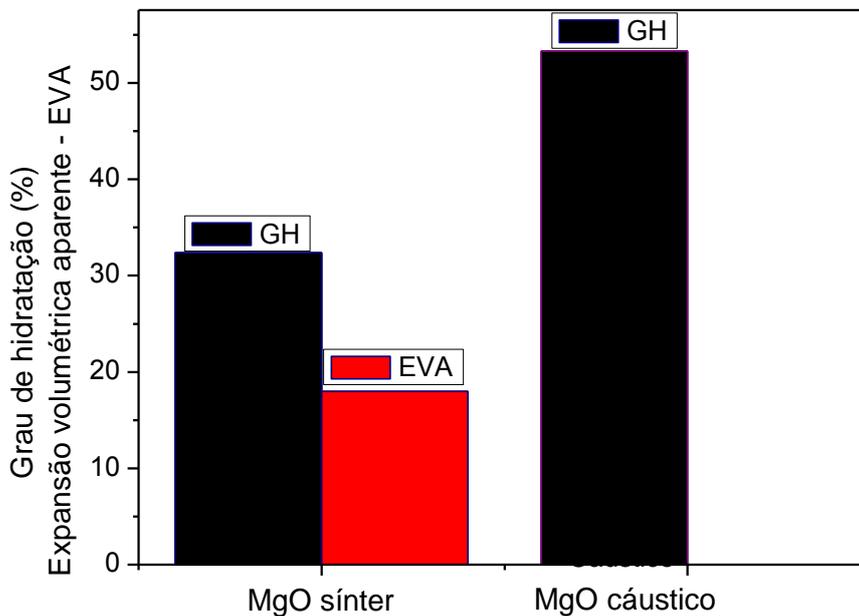


Figura 4.1 Comparação entre o grau de hidratação e EVA do MgO sínter e MgO cáustico. MgO sínter, hidratado por 7 dias e MgO cáustico por 24 h, a 50 °C e umidade relativa de 80%.

A grande diferença de valores de hidratação e expansão mostrados entre as duas é em decorrência do tamanho de partículas e área superficial, pois o MgO cáustico possui menor tamanho de partícula e maior área superficial que favorece maior reatividade, enquanto o MgO sínter possui maior tamanho de partícula e menor área superficial. Durante a calcinação da magnesita ($MgCO_3$) para produção do sínter de MgO, as impurezas presentes não permanecem como óxidos livres, mas combinam-se ou reagem com o

MgO formando novas fases, que podem estar distribuídas como filmes nos contornos de grão ou em solução sólida nos cristais de magnésia [14]. Sendo assim, as fases formadas a partir das impurezas podem recobrir os cristais de MgO e gerar uma redução significativa na reatividade destes materiais frente à água. Por outro lado, não se pode ter um controle com resultados confiáveis para as medidas de EVA quando utiliza-se o MgO cáustico, devido a perda de material e até a total desintegração do corpo. Por esse motivo não foi mostrado neste gráfico o resultado de EVA para o MgO cáustico.

A elevada reatividade da magnésia cáustica é consequência da etapa de calcinação da magnesita ($MgCO_3$), que ocorre entre as temperaturas de 900-1300 °C, na qual os defeitos remanescentes da liberação do CO_2 , não são restabelecidos, conferindo um maior número de contornos de grão e porosidade. Já o sínter, passa por dois processos de sinterização (1500-2000 °C) propiciando o aumento do cristal primário e consequente diminuição da área superficial, pois na sinterização seus cristais são rearranjados, diminuindo os defeitos e os contornos de grão, conforme mostrado no esquema da Figura 2.9.

Com a hidratação o hidróxido formado nos contornos de grão tensiona a estrutura e “quebra” o cristal em outros cada vez menores, até que se tornem quase monocristalinos. A cada “quebra”, a área superficial aumenta e maior quantidade de magnésia é exposta para a hidratação promovendo o que é conhecido como “peeling” da magnésia. Essa “quebra” é responsável pela completa desintegração do corpo de prova, reduzindo-o a pó.

4.1.2. Configuração de trincamento das amostras de MgO sínter e MgO cáustico após a hidratação

A Figura 4.2 mostra o aspecto das amostras de MgO após o período de hidratação (7 dias para o MgO sínter e 24 horas para o MgO cáustico). Trincamentos e poros são observados por todo o material, sendo que o molde

flexível expandiu devido o aumento do volume resultante do processo de hidratação. Nas amostras de MgO cáustico não foi possível um controle das medidas de EVA em consequência da desintegração do material durante o manuseio.

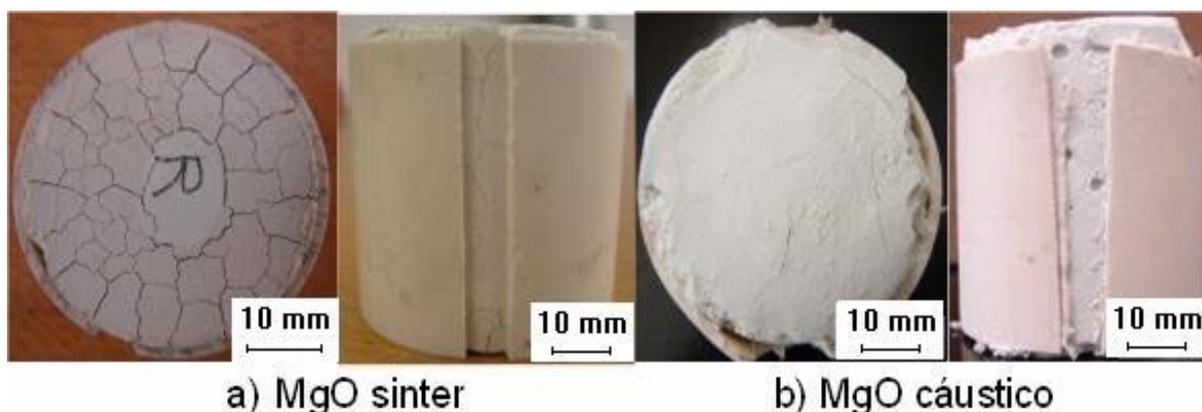


Figura 4.2 Macrografias após expansão do MgO. a) MgO sinter b) MgO cáustico.

4.1.3. Medidas de condutividade iônica e potencial zeta

A comparação da hidratação dos dois tipos de magnésia foi realizada utilizando as técnicas de condutividade iônica e potencial zeta. Na Figura 4.3 é apresentado a condutividade iônica e o potencial zeta absoluto em função do tempo. Para o MgO cáustico e para o MgO sinter não foi possível perceber o aumento do potencial zeta logo no início, o que era esperado para a primeira etapa da reação, a protonação da magnésia e a consequente liberação de íons OH^- para a solução, que ocorre assim que o óxido entra em contato com a água. Foi observada apenas a etapa a partir da queda do potencial zeta para as duas amostras.

Observa-se no gráfico de condutividade iônica para os dois tipos de magnésia estudados que suas variações são opostas. Isto pode estar associado ao processo de obtenção de cada magnésia e ao tamanho de

partícula e área superficial, pois o sinter passa por processo duplo de calcinação a altas temperaturas fazendo com que aumente o tamanho da partícula e diminua a área superficial, sendo que as espécies iônicas são liberadas mais lentamente à medida que o tempo passa. Já a magnésia cáustica por ter menor tamanho de partícula e área superficial superior, o que aumenta a reatividade e conseqüentemente uma maior dissolução do MgO com liberação de espécies iônicas no meio e imediatamente ao consumo dessas espécies.

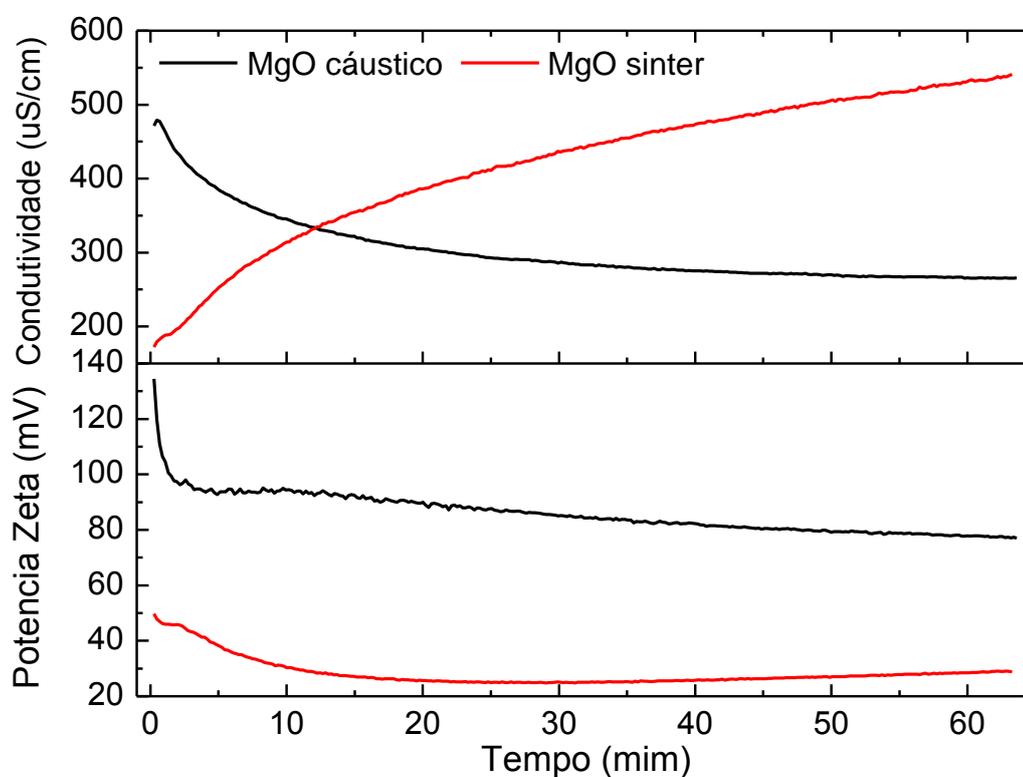


Figura 4.3 Potencial zeta e condutividade iônica em função do tempo em valores absolutos, do MgO sinter e do MgO cáustico, a 25 °C.

A normalização do potencial zeta, mostrado na Figura 4.4 foi realizada com base nos valores absolutos divididos pelo valor inicial. Isto é mais representativo, para fins de comparação, o qual se verificou a variação do potencial zeta com o decorrer do tempo, ou seja, o quanto ele decai ou aumenta em relação ao seu valor inicial. A normalização faz com que a etapa

da protonação da magnésia não possa ser comparada, mas permite avaliar a dissolução da magnésia (queda do potencial zeta).

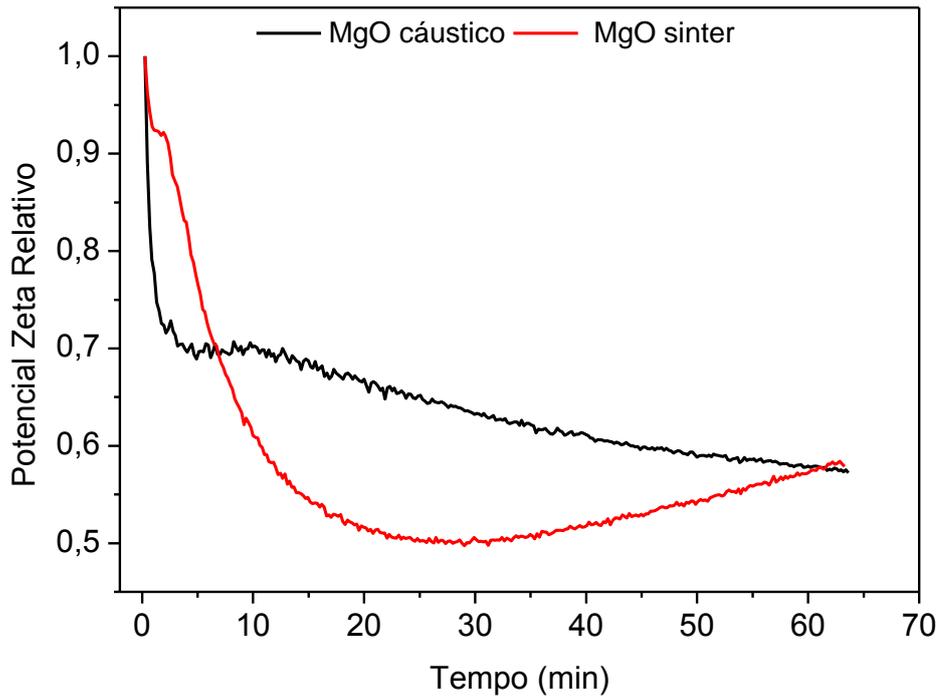


Figura 4.4 Potencial zeta normalizado pelo valor inicial em função do tempo, a 25 °C.

Observando o início da dissolução da magnésia, o MgO cáustico apresenta em tempos menores uma rápida dissolução em relação ao MgO sinter (Figura 4.4). A partir de 5 min a taxa de dissolução do MgO cáustico começa a diminuir, enquanto que em tempos superiores o sinter continua a fase de dissolução, vindo a estabilizar por volta de 25 minutos. A explicação para esse resultado pode estar associada à granulometria e à área superficial dos dois MgO apresentados na Tabela 3.1, o MgO cáustico é mais reativo (maior área superficial e menor tamanho de partículas) em relação ao MgO

sínter, fazendo com que o MgOsínter aproxime-se para potenciais mais negativos em relação ao MgO cáustico.

4.1.4. Efeito da temperatura na reação de hidratação

Para observar esses parâmetros (pH e condutividade iônica) utilizou-se variadas taxas de temperatura. Esses resultados estão mostrados nas Figura 4.5 e Figura 4.6 para o MgO cáustico e MgO sínter, respectivamente.

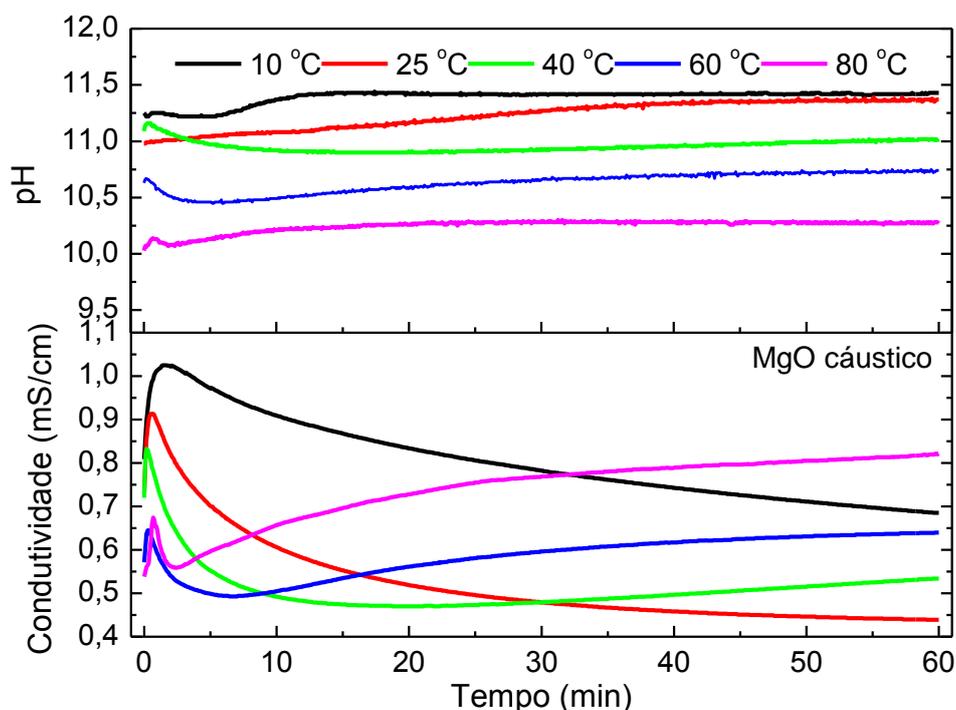


Figura 4.5 pH e Condutividade iônica de amostra de MgO cáustico em diferentes temperaturas.

Na Figura 4.5, observa-se que o pico máximo de dissociação das espécies ocorre nos primeiros cinco minutos para as temperaturas estudadas e estabiliza a partir do tempo de 20 minutos para a temperatura de 25°C. Na temperatura de 10 °C depois dos cinco minutos a dissociação se torna lenta. Para as temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C a condutividade aumenta em

seguida, principalmente para as temperaturas de 60°C e 80°C. Esses resultados sugerem que em temperaturas baixas a reação é governada pelo controle químico de dissolução, devido à baixa taxa de formação de hidróxido, assim que a magnésia é dissolvida ela é hidratada, e a consequente precipitação do hidróxido, entretanto a velocidade com que a dissolução e a precipitação ocorrem é lenta tornando possível a detecção de grande quantidade de íons Mg^{2+} . Observa-se também a diminuição do pH com o aumento da temperatura semelhante ao encontrado na literatura [49].

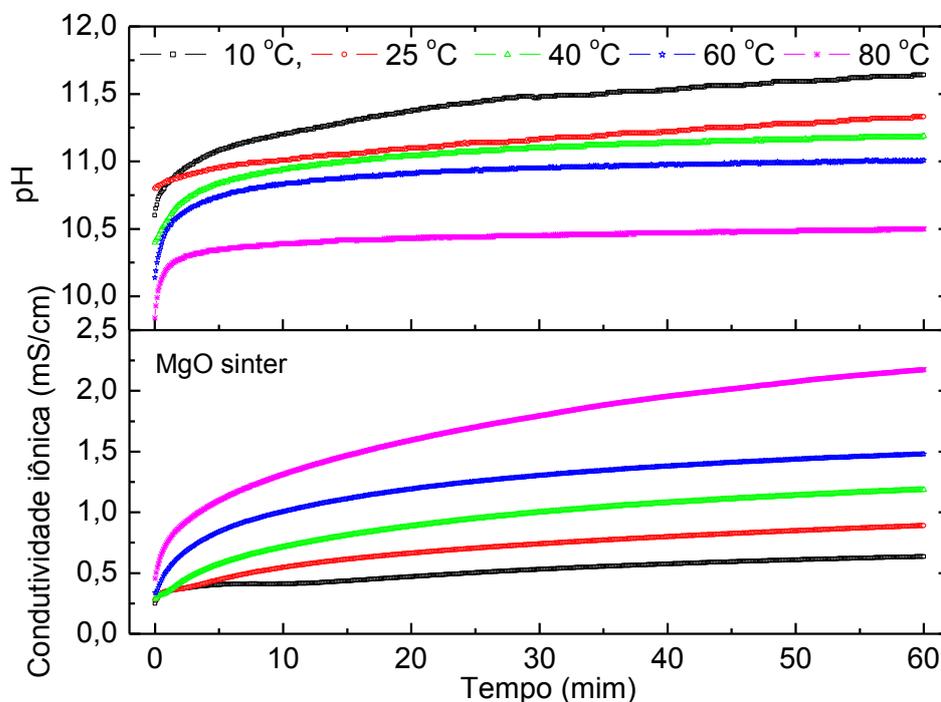


Figura 4.6 pH e Condutividade iônica de amostra de sinter de MgO em diferentes temperaturas.

Para o MgO sinter (Figura 4.6) observa-se que a condutividade aumenta à medida que aumenta a temperatura e o pH diminui evidenciando que mais espécies iônicas estão no meio reacional fazendo com que aumente a condutividade e consequentemente o pH se torne menos básico. Diferentemente do MgO sinter, no MgO cáustico verifica-se no início uma dissolução rápida com um alto consumo das espécies iônicas, sendo que em

seguida prevalece a dissolução aumentando a condutividade à medida que aumenta a temperatura associado a uma diminuição do pH. Isto deve estar relacionado à área superficial do MgO cáustico que é maior em relação ao do MgO sinter que favorece a dissolução mais rápida, principalmente em temperaturas mais altas e também em consequência da razão CaO/SiO_2 , que para o MgO sinter é 2,54 e para o MgO cáustico é 5,25. A razão CaO/SiO_2 influencia a formação das fases e é um indicativo quantitativo desses constituintes que podem de certa forma influenciar no processo de hidratação, pois quanto maior a razão C/S mais refratária serão as fases secundárias formadas. Por outro lado, quanto maior for essa relação verifica-se uma tendência superior da presença de CaO livre e conseqüentemente da geração da expansão volumétrica mais pronunciada e maiores danos durante o processamento dos concretos, pois o CaO reage mais facilmente com a água.

4.1.5. Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As magnésias utilizadas são materiais policristalinos e sua hidratação ocorrerá primeiramente nos contornos de grão, uma vez que estas regiões apresentam maior energia livre, ou seja maior reatividade [10]. A morfologia das partículas do MgO cáustico e MgO sinter não hidratadas e após a hidratação são mostradas nas Figura 4.7 e Figura 4.8, respectivamente.

O sinter de magnésia (SM), ou MgO sinter apresenta baixa área superficial ($1,05 \text{ m}^2/\text{g}$) e tamanho médio de partícula (D_{50}) de $7,76 \text{ }\mu\text{m}$, enquanto a magnésia cáustica (MC), ou MgO cáustico possui maior área superficial ($24,57 \text{ m}^2/\text{g}$) e maior tamanho médio de partícula ($D_{50}=16,58 \text{ }\mu\text{m}$). Isto se deve à produção do MgO sinter que é realizada em temperaturas elevadas ($1800\text{-}2000^\circ\text{C}$) uma vez que o crescimento dos grãos torna o arranjo atômico mais regular, ocorrendo uma redução da quantidade de defeitos cristalinos com semelhança das partículas de estrutura cúbica de face centrada - CFC. Observa-se a presença de partículas de MgO como um emaranhado de plaquetas rígidas na forma de equiláteros para o MgO sinter. Por outro lado, a

magnésia cáustica é obtida em temperaturas relativamente baixas (850-1000°C) e, conseqüentemente, possui menor tamanho de cristais e uma estrutura relativamente porosa.

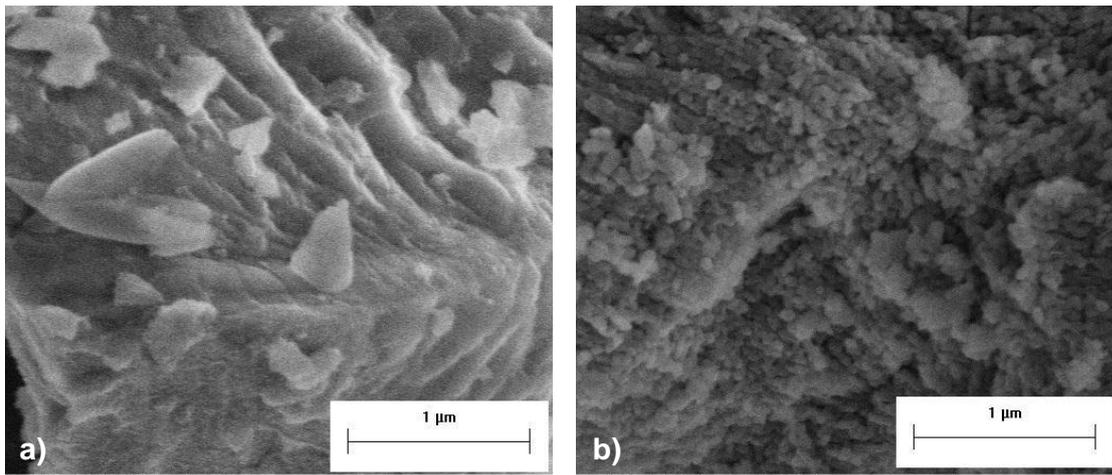


Figura 4.7 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MgO não hidratada: a) MgO sintér e b) MgO cáustico.

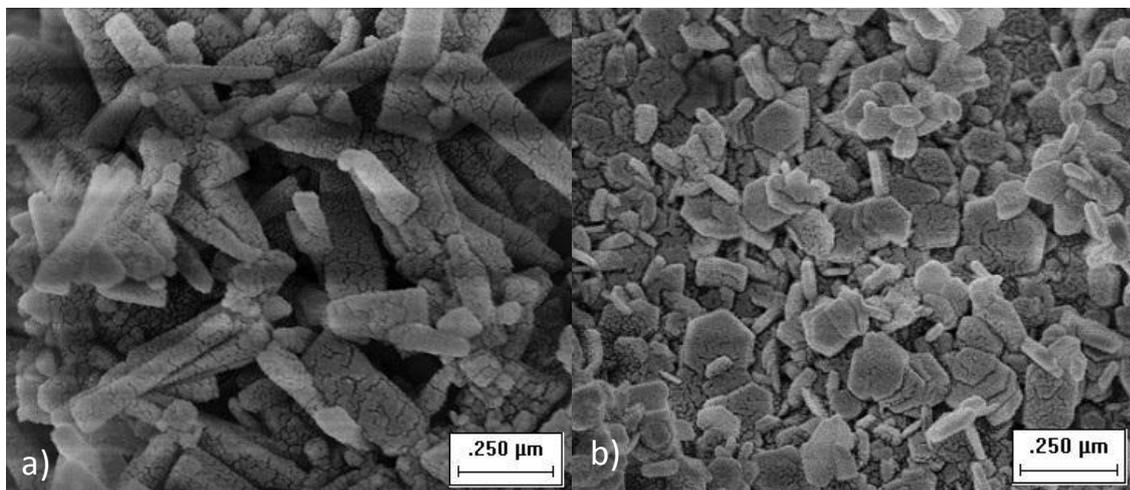


Figura 4.8 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MgO após a hidratação: a) MgO sintér e b) MgO cáustico.

Após a hidratação (Figura 4.8) observam-se para o MgO sintér as partículas num formato de placas finas desordenadas com porosidade e para o MgO cáustico

uma estrutura com partículas bem definidas na forma de plaquetas hexagonais desordenadas.

4.1.6. Considerações parciais sobre os tipos de magnésia estudados

A seleção e o conhecimento prévio do material a ser utilizado são de fundamental importância para o trabalho. De uma forma geral, a magnésia cáustica propicia uma maior velocidade de formação da brucita, podendo levar a desintegração do material. Por outro lado, a magnésia eletrofundida (MgO sínter) apresenta uma menor velocidade de hidratação, no entanto, dependendo da utilidade, das composições e dos parâmetros empregados as duas magnésias podem ser úteis para a aplicação em refratários.

4.2. Estudos com os sais solúveis

O objetivo neste tópico do trabalho é analisar a influência do meio na reação de hidratação da magnésia, modificando-o pela introdução de espécies iônicas que possam de alguma forma contribuir para diminuir a hidratação, ou exista parâmetros que possam ser controlados para que a hidratação não seja deletéria para aplicação em refratários.

4.2.1. Resultados de grau de hidratação na presença de sais solúveis

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram os resultados de grau de hidratação com MgO sínter e MgO cáustico, respectivamente na presença de CaCl_2 e MgCl_2 .

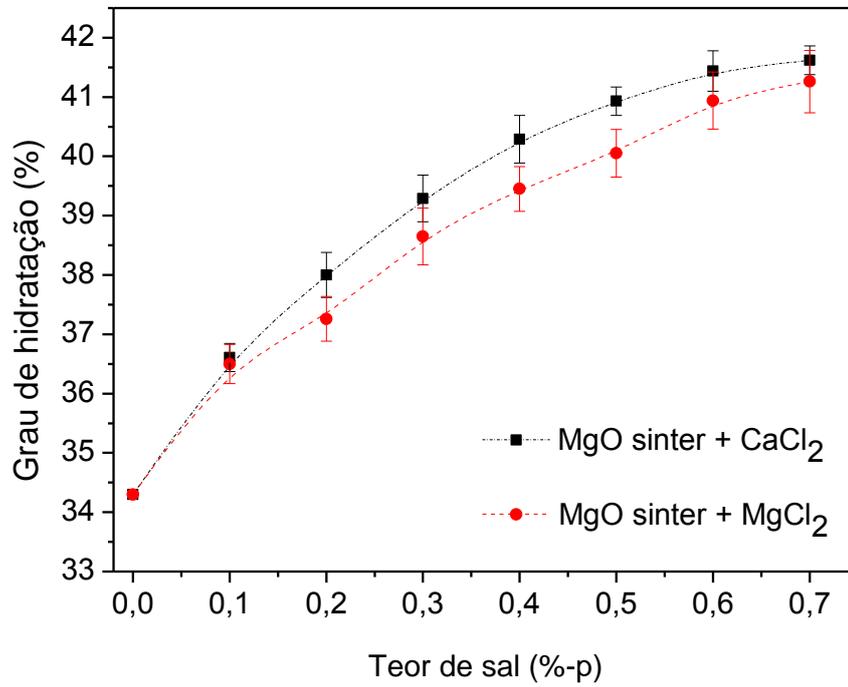


Figura 4.9 Grau de hidratação do MgO sinter, a 50 °C, umidade relativa de 80 °C, durante 7 dias.

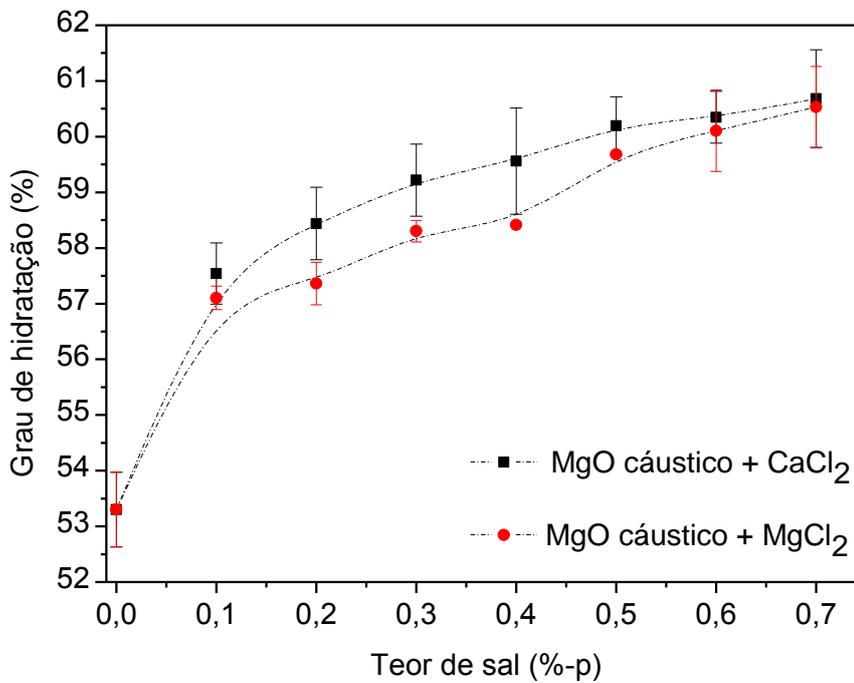


Figura 4.10 Grau de hidratação do MgO cáustico, a 50 °C, umidade relativa de 80 °C, durante 24 horas.

A adição desses sais aumentou a hidratação da magnésia em relação à amostra de referência (0 %-p aditivo). Do ponto de vista químico, sais solúveis com caráter ácido ao reagir com água dissociam-se totalmente, ocorrendo a hidrólise do cátion (oriundo de uma base fraca) e gerando íons $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, o que torna a solução ácida ($\text{pH} < 7$), enquanto o ânion cloreto, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ permanece inalterado, uma vez que originalmente é oriundo de um ácido forte (HCl). Por esse mecanismo, os cátions $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ em soluções aquosas se comportam como ácidos de Lewis (espécies capazes de receber par de elétrons) e a hidrólise desses cátions ocorre conforme representado no esquema da Figura 4.11 [57], que mostra a primeira etapa da reação de hidrólise de um cátion.

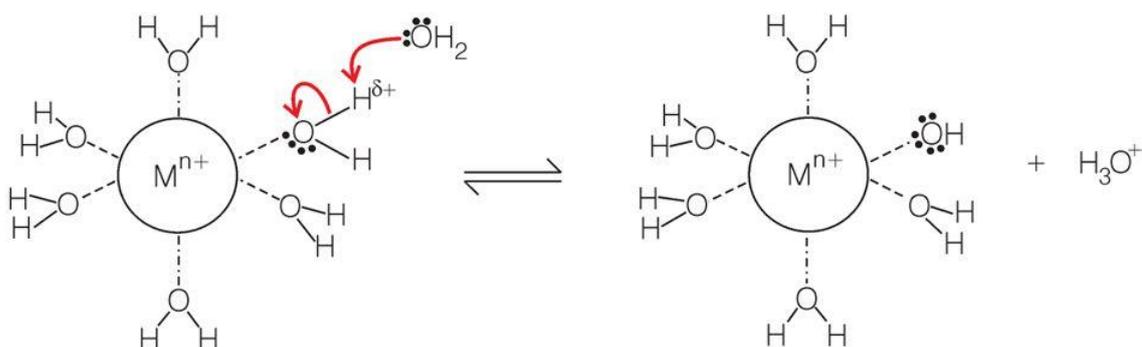
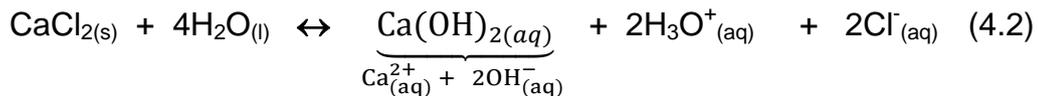
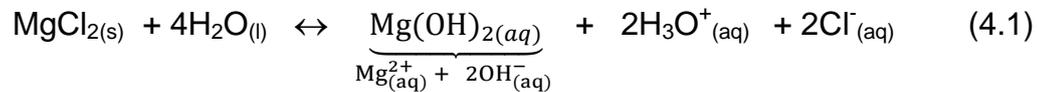


Figura 4.11 Esquema da primeira etapa da reação de hidrólise de um cátion metálico de valência n , $\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}$. [57].

A carga positiva sobre o cátion hidratado atrai a densidade eletrônica da ligação O-H na molécula de água. O aumento da polaridade da ligação covalente entre o átomo de oxigênio e o de hidrogênio, na molécula de água que está hidratando os íons $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, aumenta a acidez do átomo de H^+ (maior densidade de carga positiva - δ^+) facilitando dessa maneira o rompimento da ligação O-H. Um próton hidratado (H_3O^+) é formado e os íons magnésio e cálcio são protonados fazendo com que essas soluções se tornem ácidas. No caso, dos íons Mg^{2+} e Ca^{2+} a hidrólise continua, gerando mais íons

$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ e deixando a solução cada vez mais ácida, conforme as Equações 4.1 e 4.2.



Para confirmar essa hipótese, foram feitas medidas de pH das soluções de CaCl_2 e MgCl_2 registrando valores de 5,43 e 5,23, respectivamente, comprovando: i) a acidificação das soluções e ii) que a solução de CaCl_2 estava levemente mais ácida do que a de MgCl_2 .

A partir dessas etapas de hidrólises, ao acrescentar $\text{MgO}_{(\text{s})}$ nessa solução, esta passa a se comportar como uma suspensão, na qual devem ser consideradas as reações que ocorrem tanto na fase aquosa, quanto aquelas na interface sólido/líquido, ou seja, na superfície das partículas. As reações de interface ocorrem devido à diferença de acidez e basicidade entre o óxido e o meio aquoso. Dessa forma, há de se considerar o potencial zeta do óxido que avalia a carga superficial da interface líquido/sólido. Quando essa carga é negativa, a superfície do óxido recebe elétrons (receptor de elétrons) do meio aquoso e o óxido atua como ácido e o meio aquoso atua como base (doador de elétrons) e vice versa. No ponto em que ocorre a inversão, o óxido e o meio tem a mesma acidez e o pH nesse ponto é chamado de Ponto de Carga Zero (PCZ), pois o potencial zeta do óxido nesse pH é zero.

Dessa forma, o pH para inversão do MgO em água pura é próximo a 11 [6]. Ao adicionar esses sais à base de magnésia, sugere-se que em pHs < 11 (MgO), a água atue como ácido e a magnésia como base e, portanto, ocorre a protonação da superfície da magnésia tornando-se carregada positivamente, Equação 4.3.



A partir desse ponto prevalecerá o mecanismo ácido-base: a magnésia atua como base e a água atua como ácido prevalecendo as etapas do mecanismo sugerido por Rocha *et al.* [26]. Nesse mecanismo, o óxido de magnésio, desenvolve cargas superficiais positivas, em que se verifica a protonação da superfície da magnésia e a liberação de íons OH^- para o meio. As espécies negativas OH^- , se aproximam da superfície positiva do MgO e se adsorvem fisicamente, levando ao enfraquecimento da ligação Mg^{2+} e OH^- e a dissolução da magnésia e, conseqüentemente, a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Dessa forma, a hidratação do MgO aumenta ocorrendo a precipitação da brucita. Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados pelos autores Jost *et al* [58] e Federocková *et al.* [59] os quais sugerem que em soluções ácidas (alta concentração de espécies $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) há um aumento da solubilidade do MgO e, conseqüentemente, do grau de hidratação. Estes argumentos também estão amplamente amparados na literatura [60] e contrariam os resultados mostrados no trabalho apresentado por Amaral [48].

Comparando-se as eletronegatividades dos íons dos sais avaliados, sabe-se que a do cátion Mg^{2+} é maior do que a do cátion Ca^{2+} . A eletronegatividade do íon magnésio associado ao seu menor raio iônico, faz com que a força eletrostática entre o íon Mg^{2+} e as moléculas de água seja maior, promovendo uma maior atração entre eles, dificultando assim a hidratação da magnésia em relação ao íon Ca^{2+} . Outro fato a ser considerado, é que a partir do momento em que os íons estão hidratados, eles possuem certo número de moléculas de água imediatamente próximas, distribuídos em esferas. Esse número é chamado número de hidratação e depende do tamanho e carga do cátion (Figura 4.12) [61].

A Figura 4.12 mostra um esquema para a hidratação do íon M^+ . Os cátions de maior valência e menor volume iônico (de maior densidade iônica) irão se hidrolisar com maior intensidade formando hidróxidos e óxidos desses cátions, liberando uma maior concentração de íons $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, tornando assim a solução mais ácida. São 4 moléculas de água na 1ª. esfera de hidratação, isto gera o íon $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, que é circundado por uma outra esfera parcialmente ordenadas por meio de forças eletrostáticas. Cátions com raios menores

apresentam maior atração eletrostática entre o íon e as moléculas de água, fazendo com que mais moléculas de água fiquem distribuídas em suas esferas de hidratação. Como os dois cátions têm a mesma carga, as diferenças no número de hidratação decorrem do raio do cátion: o cátion Mg^{2+} (raio iônico 0,72 Å) tem um menor raio quando comparado ao Ca^{2+} (raio iônico 1,00 Å) e o número de hidratação do Mg^{2+} é 36, enquanto que o do cátion Ca^{2+} é 29 [61]. Devido a isto, o íon Mg^{2+} fica bem mais envolvido por moléculas de água em suas esferas de hidratação em relação ao íon Ca^{2+} , justificando os valores superiores da hidratação da magnésia na presença do $CaCl_2$.

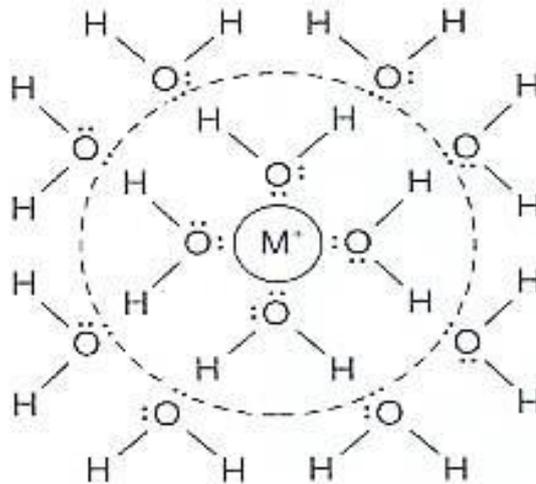


Figura 4.12 Esquema da 1^a. e 2^a. esfera de hidratação de um íon metálico de valência n , $M^{n+}_{(aq)}$ [61].

4.2.2. Configuração de trincamento das amostras de MgO na presença de sais solúveis após a hidratação.

A Figura 4.13 mostra a configuração de trincamento dos dois tipos de MgO hidratado sem e com adição de 0,7%-p de cloretos. A comparação visual das amostras com seu respectivo grau de hidratação apresenta uma aparente

incoerência: embora o grau de hidratação aumente com a adição de cloretos (Figura 4.9 e 4.10), a intensidade do trincamento superficial das amostras diminui (Figura 4.13).

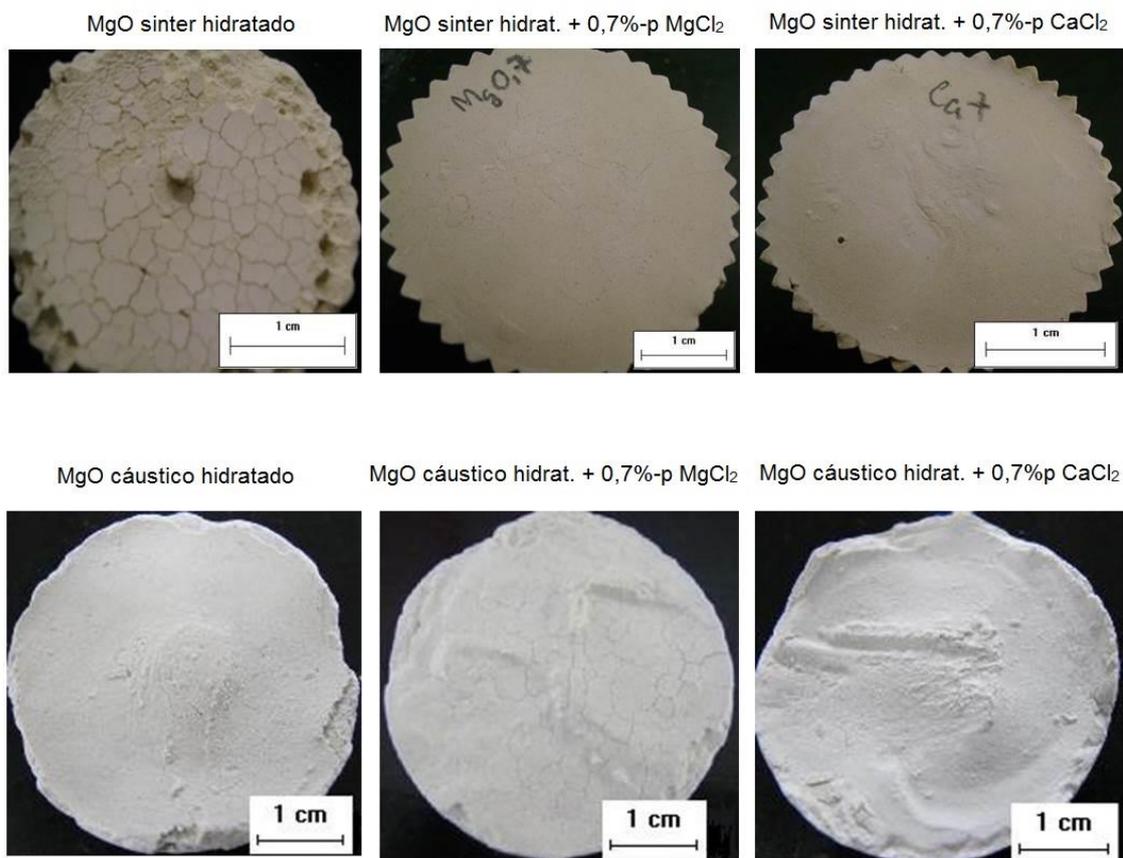


Figura 4.13 Configuração de trincamento das amostras de MgO hidratadas sem e com adição de CaCl₂ e MgCl₂.

O comportamento do aumento do grau de hidratação com adição dos cloretos e a diminuição do trincamento superficial das amostras pode ser explicado considerando-se os efeitos registrados na literatura para a adição de cloretos às suspensões de MgO: i) o aumento da solubilidade do MgO na presença de cloretos [58] e ii) mudança na exotermia da reação de hidratação [60], o qual permite que o produto de hidratação do MgO, embora formado em maior quantidade, seja acomodado de forma mais eficiente na porosidade da

estrutura, reduzindo o dano por expansão volumétrica aparente - EVA (Figura 4.14). Na presença desses aditivos (CaCl_2 e MgCl_2) observou-se que mesmo aumentando o grau de hidratação o material apresentou uma estrutura bastante rígida evidenciando um aumento da resistência mecânica do material para o MgO sinter e um pouco fragilizada para MgO cáustico (resultados mostrados neste trabalho).

A presença desses sais deve favorecer a taxa de nucleação da brucita e o seu crescimento deve ser favorecido com ativação de novos sítios favoráveis a nucleação e crescimento, bem como estes cristais são mais bem acomodados na estrutura. Isto foi proposto por Cahn [62], em 1956 e segundo Liu, et al [63] e Thomas, et al [64] verificaram que esse modelo de nucleação e crescimento de cristais é o que melhor descreve a cinética de hidratação do MgO. O modelo assume que exista no MgO sítios favoráveis para a nucleação e estes são as faces de partículas presentes no meio e quando dois ou mais cristais se encontram, o crescimento de ambos é interrompido. Com a formação de núcleos nestes sítios, o crescimento dos cristais ocorre até que haja o encontro com outros cristais em formação. Quando há uma elevada concentração de sítios favoráveis à nucleação por volume de partícula, existe a probabilidade de a nucleação ser aumentada e, então uma elevação da densidade de núcleos por superfície ocorre. No entanto, se essa elevação for muito grande os núcleos crescem pouco fazendo com que o crescimento seja limitado, pois tendem a encostar uns nos outros, definido como saturação de sítios [62].

Esses autores Liu, et al [63] e Thomas, et al [64] fazem algumas considerações sobre o efeito da área superficial específica e do tamanho de grão e relatam que os principais locais favoráveis para a nucleação de uma nova fase das partículas de MgO durante a hidratação são as superfícies dos contornos de grãos. Nessas áreas a densidade de sítios aumenta com a elevação do número de superfícies por partícula. Dessa forma resulta no aumento da área superficial específica e favorece a saturação de sítios. Nestas condições, um favorecimento da nucleação seria a utilização de partículas com muitas superfícies ou fixar as condições de reação (quantidade de reagentes,

volume e temperatura) o tamanho de grão é aumentado. Isto faz com que a concentração de sítios de nucleação por partícula também aumente. Por outro lado, com a diminuição do tamanho do grão, a distribuição dos sítios de nucleação torna-se randômica no volume onde a reação ocorre, ou seja, a fração de volume transformada é maior, pois poucos núcleos se formam, e há maior liberdade para crescimento dos cristais. No entanto, a taxa de ativação de sítios favoráveis à nucleação pode ser alterada através da variação do pH, ou com o uso de aditivos, o que leva a acreditar que exista nestes dois aditivos (CaCl_2 e MgCl_2) os requisitos para ativar os núcleos específicos do MgO que aumenta a nucleação e o crescimento da brucita de forma controlada deixando o material sem trincas e diminuindo a sua expansão (item seguinte).

4.2.3. Resultados de expansão volumétrica aparente

Os resultados de Expansão Volumétrica Aparente (EVA) para o sinter são mostrados na Figura 4.14 em função do teor de aditivos e Figura 4.15 em função do tempo de hidratação. A EVA diminui à medida que aumenta o teor de cloretos, sendo essa diminuição mais pronunciada para o CaCl_2 quando comparado ao MgCl_2 . Se a EVA diminui e a hidratação aumenta, isto pode estar relacionado a atuação desses aditivos no número de núcleos de brucita e o seu tamanho. Pois, os principais locais favoráveis para a nucleação de uma nova fase são as superfícies dos contornos de grãos e esse processo depende tanto das variáveis físicas do sistema (como temperatura, pressão e volume), como também de características físicas das partículas onde a nucleação ocorre. Estas variáveis acarretam em modificações nas taxas de nucleação e crescimento, fazendo com que a velocidade da reação e o tamanho final dos novos cristais sejam controlados, o que pode ter ocorrido neste caso, justificando um alto grau de hidratação e uma diminuição da expansão.

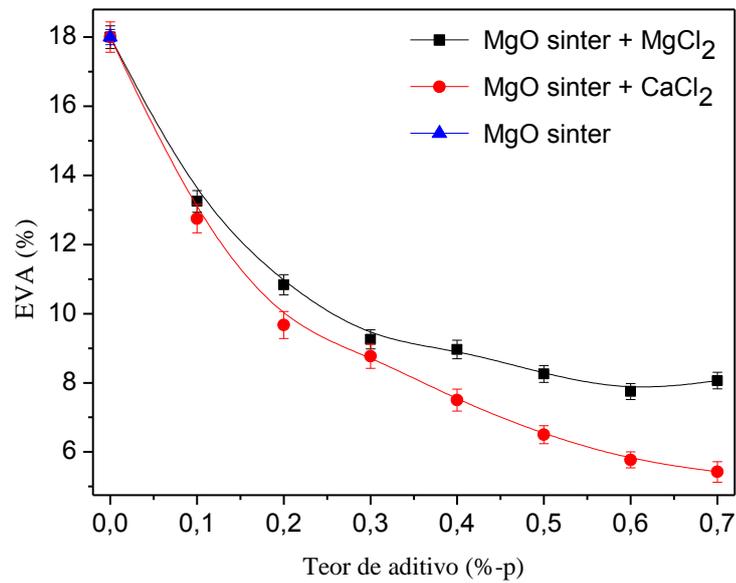


Figura 4.14 EVA para o MgO sinter sem e com CaCl₂ e MgCl₂ em função do teor de aditivos, a 50 °C, umidade relativa de 80%.

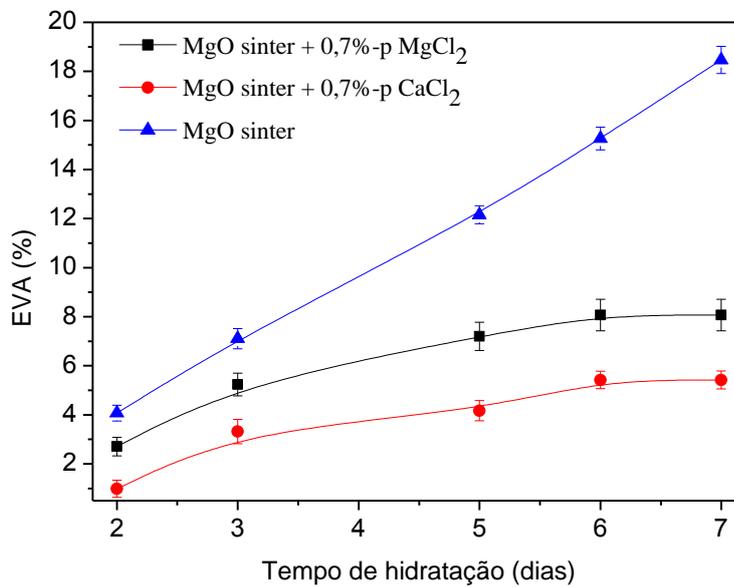


Figura 4.15 EVA para o MgO sem e com CaCl₂ e MgCl₂ em função do tempo de hidratação, para o teor de 0,7%-p, a 50 °C, umidade relativa de 80%.

A Figura 4.15 mostra que o aumento da EVA com o tempo de hidratação do sínter de MgO, tanto para as amostras de MgO sem aditivos quanto para as amostras com a adição de 0,7%-p desses sais, foi mais pronunciado na amostra sem cloretos. No entanto, mesmo ocorrendo uma maior expansão nas amostras com o tempo de hidratação, observa-se que a adição de cloretos reduziu consideravelmente os efeitos deletérios da hidratação. Evidencia-se ainda, que na presença do CaCl_2 em que ocorreu o maior aumento do grau de hidratação, ou seja, a maior produção de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocorreu o maior preenchimento dos poros, diminuindo o trincamento (Figura 4.13) e a expansão (Figura 4.15).

Como o cloreto de cálcio e de magnésio acelera a hidratação da magnésia, a dissociação dos íons Mg^{2+} e OH^- são rapidamente liberados na solução e a nucleação do hidróxido de magnésio pode ocorrer muito rapidamente tanto na superfície das partículas de MgO quanto no volume da solução supersaturada. Consequentemente, a hidratação é mais rápida e homogênea, resultando em uma grande quantidade de núcleos, que apresenta menor crescimento e, assim, menor expansão. Enquanto uma precipitação mais lenta gera um menor número de núcleos, cristais de maior tamanho, que ocasionam maior expansão e podem gerar danos em uma estrutura bem empacotada.

4.2.4. Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente

A Figura 4.16 mostra a resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente em função do teor de aditivos para as formulações de MgO sínter na presença de CaCl_2 e MgCl_2 . Observa-se que resistência mecânica à compressão das formulações de MgO sínter aumentou com o teor de CaCl_2 , MgCl_2 , sendo que o teor de 0,7 %p foi aquele que apresentou os maiores valores de resistência mecânica dessas amostras, mesmo a porosidade destas tendo se mantido praticamente constante a partir do teor de

0,3 %-p desses aditivos. Esse aumento pode está relacionado não só pela diminuição da porosidade das amostras, mas também pelo enrijecimento, o que foi evidenciado pelo menor nível de trincas apresentado por essas amostras conforme pode ser visto nas figuras das configurações de trincamento das amostras (Figuras 4.13).

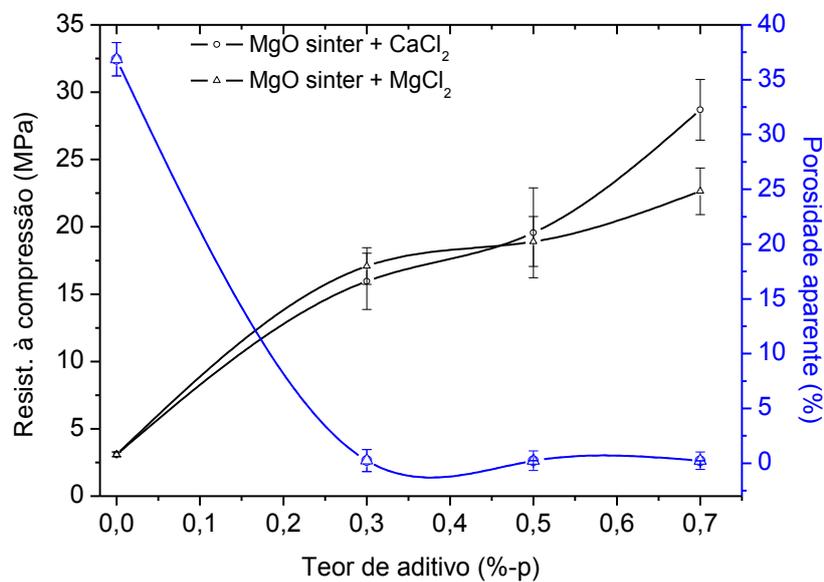


Figura 4.16 Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente das formulações de MgO sinter com aditivos CaCl₂ e MgCl₂.

4.2.5. Resultados de perda de massa (TG) e DTG

Os resultados de TG e DTG para as amostras de MgO cáustico hidratado e do MgO sinter com água e na presença de 0,7 %-p CaCl₂ e MgCl₂, são mostrados nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

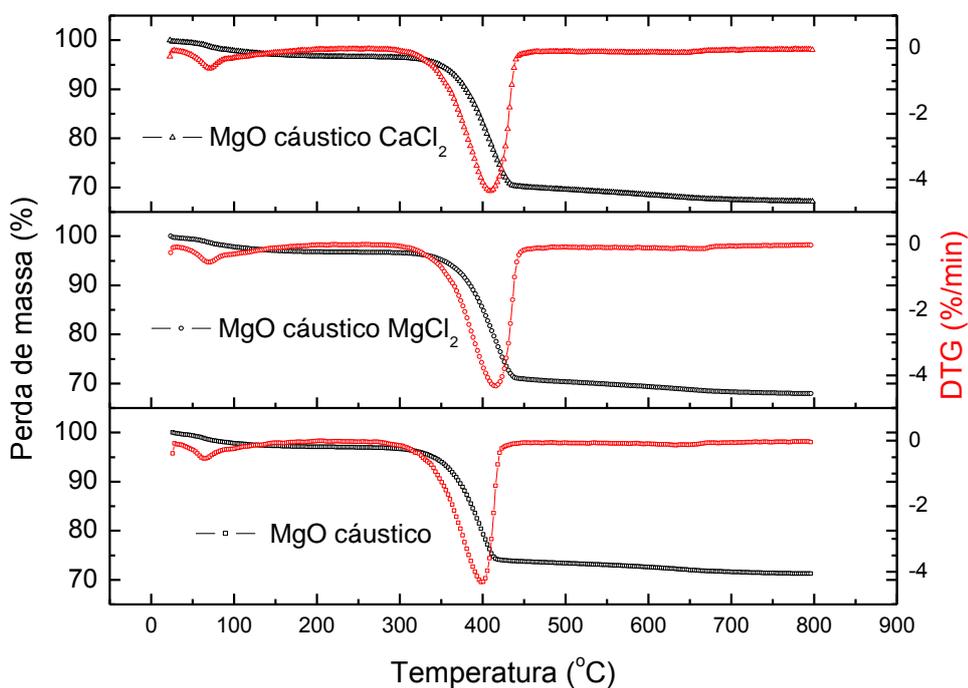


Figura 4.17 Perda de massa e DTG para MgO cáustico na presença de 0,7 %-p CaCl₂ e MgCl₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Inicialmente observa-se uma perda de água próximo a 98 °C atribuída a água livre remanescente e observa-se que independentemente do sal e da composição, os resultados mostram uma perda de massa significativa entre 300-425 °C devido a desidratação da brucita. Para a amostra do MgO cáustico sem aditivos o pico máximo mostrado na DTG se encontra em 398 °C para o MgO hidratado. Na presença de MgCl₂ esta decomposição ocorreu a 410 °C e com CaCl₂ a 405 °C.

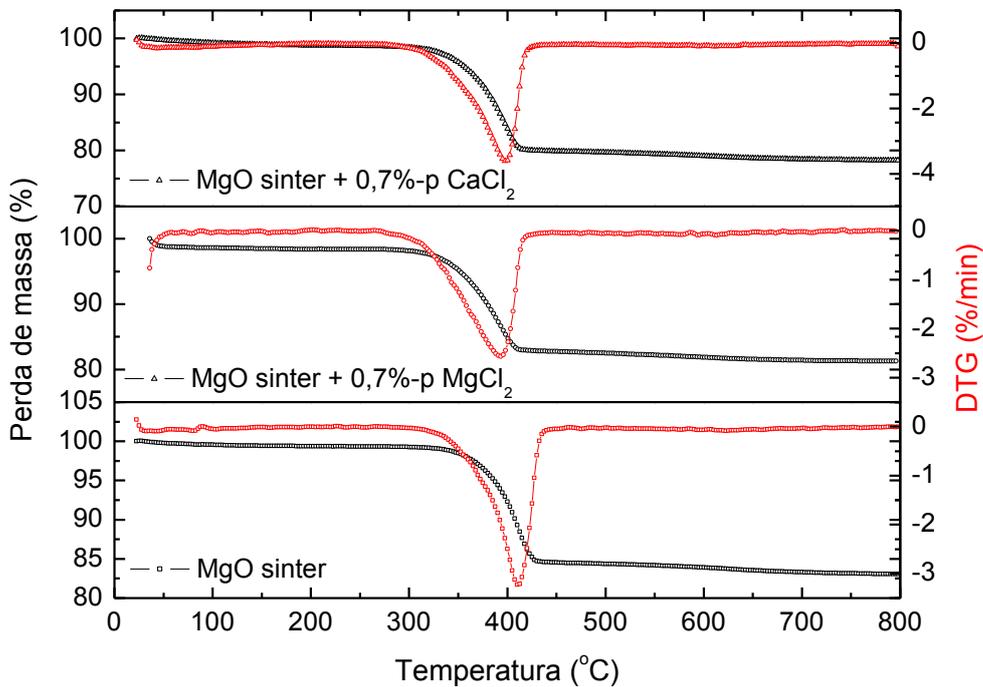


Figura 4.18 Perda de massa e DTG para sinter na presença de 0,7 %-p CaCl_2 e MgCl_2 , taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para o MgO sínter hidratado com água o pico máximo de DTG ficou próximo a $405\text{ }^\circ\text{C}$ e na presença de MgCl_2 ficou próximo a $398\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto na presença de CaCl_2 foi próximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Embora não esteja mostrado observou-se para ambas magnésias, o aumento de perda de massa à medida que o percentual de aditivo aumenta. Nas Tabelas 4.1 e 4.2, são apresentados os valores de perda de massa para o MgO sínter e MgO cáustico nas composições 0,7 %-p, respectivamente. Comparativamente, a perda de massa ocorreu em menor quantidade para as formulações de MgO sínter, em relação às formulações de MgO cáustico. Esses resultados são semelhantes aos resultados de grau de hidratação, mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10.

Tabela 4.1 Temperatura máxima e perda de massa na decomposição do sinter com 0,7 %-p CaCl_2 e MgCl_2 .

Formulações de MgO	Temperatura Pico máx. Decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
MgO Sinter	405	14,98
MgO sinter + CaCl_2	400	18,72
MgO sinter + MgCl_2	398	15,57

Tabela 4.2 Temperatura máxima e perda de massa na decomposição do cáustico com 0,7 %-p CaCl_2 e MgCl_2 .

Formulações de MgO	Temperatura Pico máx. Decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
Cáustico	398	22,62
MgO cáustico + CaCl_2	405	26,39
MgO cáustico + MgCl_2	410	26,13

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram os perfis de perda de massa do MgO cáustico em função dos teores de CaCl_2 e MgCl_2 , respectivamente, analisadas no intervalo de 200 a 800 $^{\circ}\text{C}$. Percebe-se que à medida que aumenta o teor do aditivo, a perda de massa aumenta, ou seja, aumenta a produção de brucita, independentemente do tipo do aditivo.

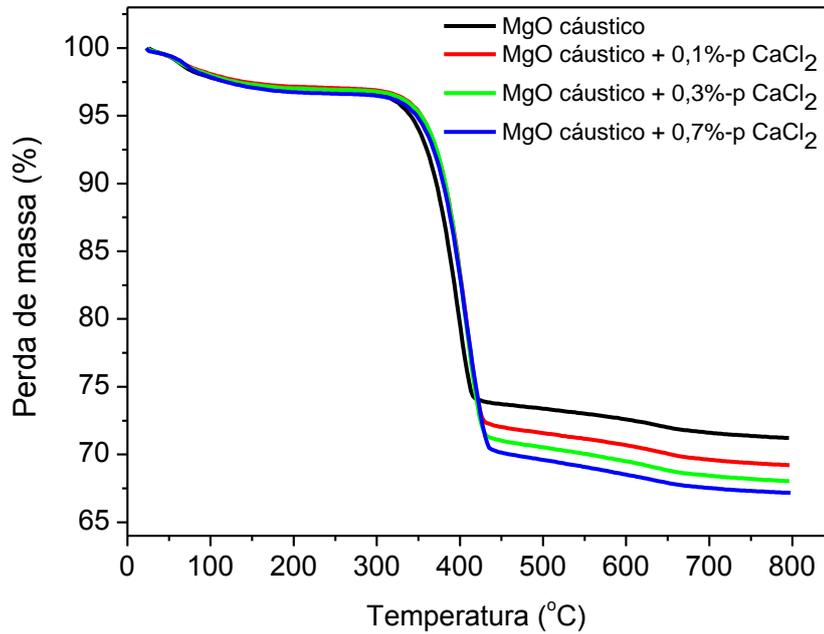


Figura 4.19 Perda de massa para fontes MgO cáustico na presença de CaCl₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

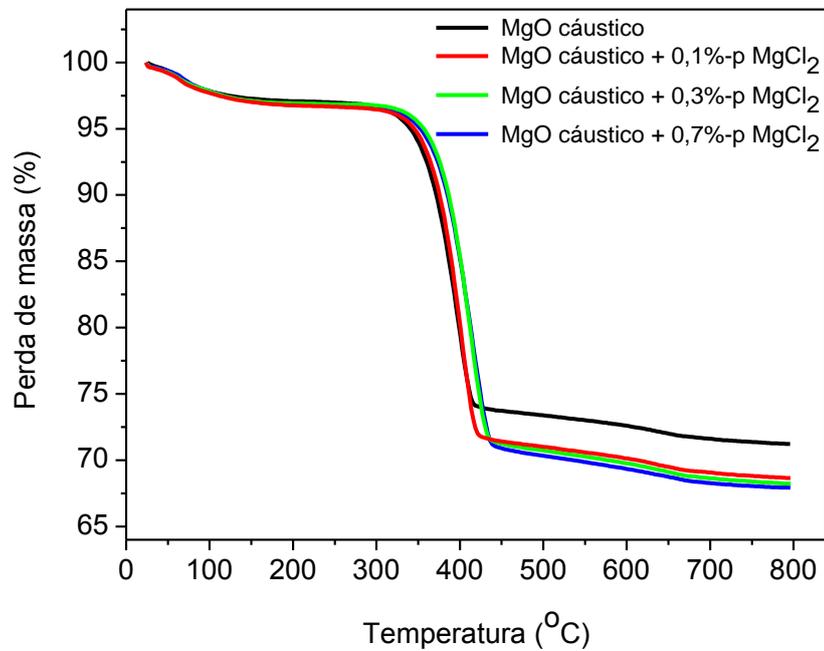


Figura 4.20 Perda de massa para fontes MgO cáustico na presença de MgCl₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As perdas de massa para o MgO sinter e MgO cáustico na presença de 0,7%-p CaCl_2 e MgCl_2 são mostrados nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente. Percebe-se que a formulação com 0,7 %-p CaCl_2 apresentou maior perda de massa total que a 0,7 %-p MgCl_2 , independentemente da fonte de magnésia.

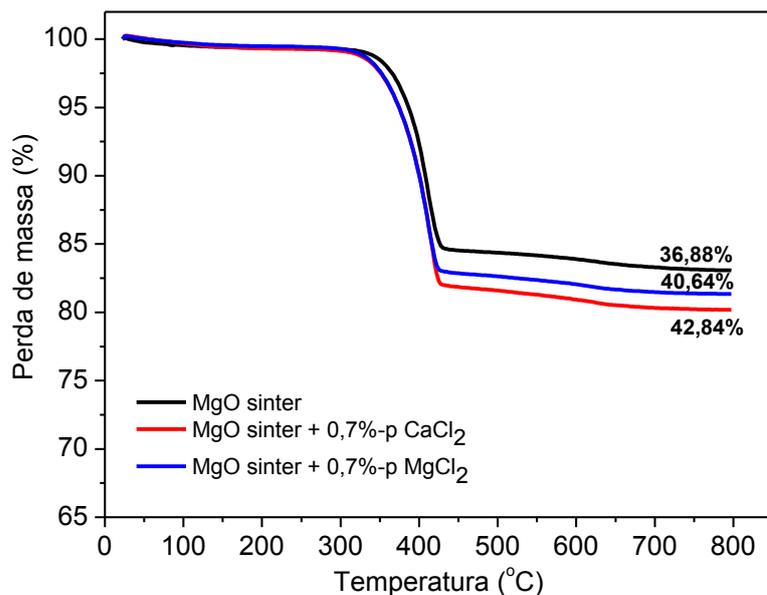


Figura 4.21 Perda de massa para o MgO sinter na presença de CaCl_2 e MgCl_2 .

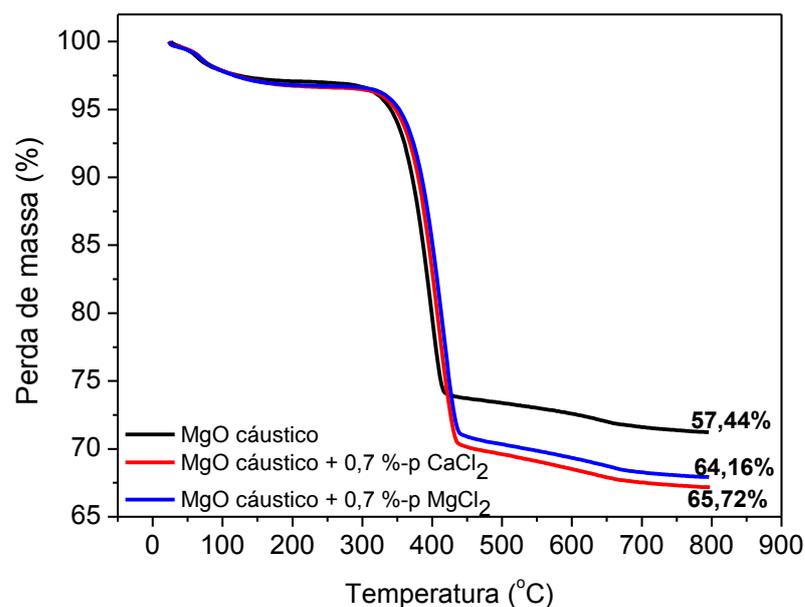


Figura 4.22 Perda de massa para MgO cáustico na presença de CaCl_2 e MgCl_2 .

As Figuras 4.23 e 4.24, mostram os resultados de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) para MgO sinter e MgO cáustico, com 0,7 %-p de CaCl_2 e MgCl_2 , respectivamente.

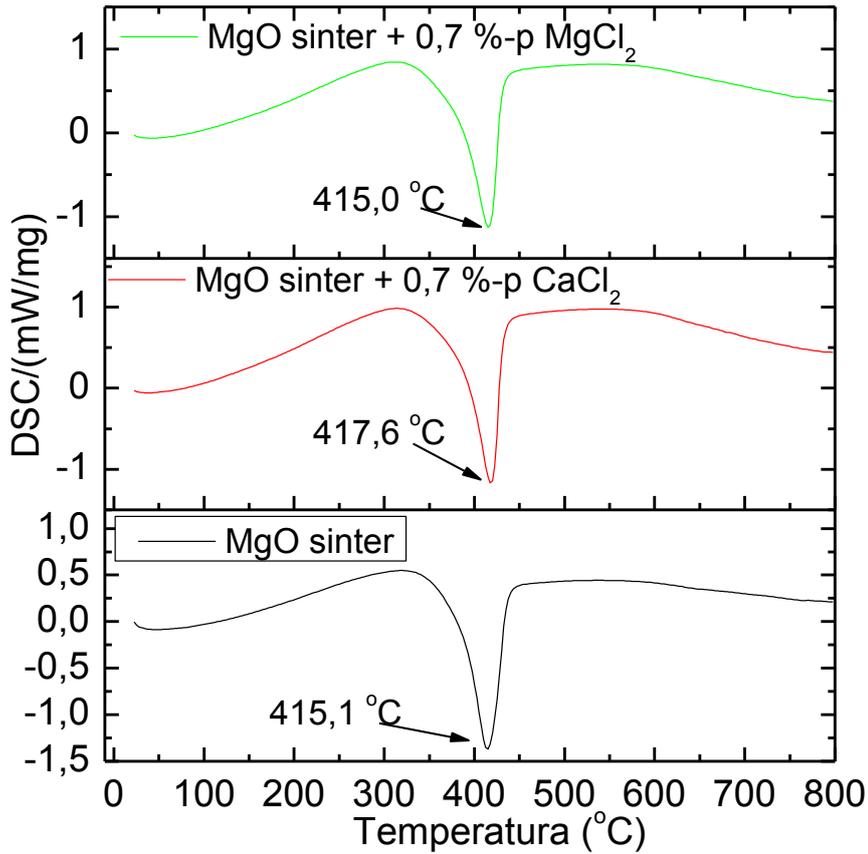


Figura 4.23 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) para o sinter hidratado por 7 dias, na presença de 0,7 %-p CaCl_2 e MgCl_2 , 10 °C/min.

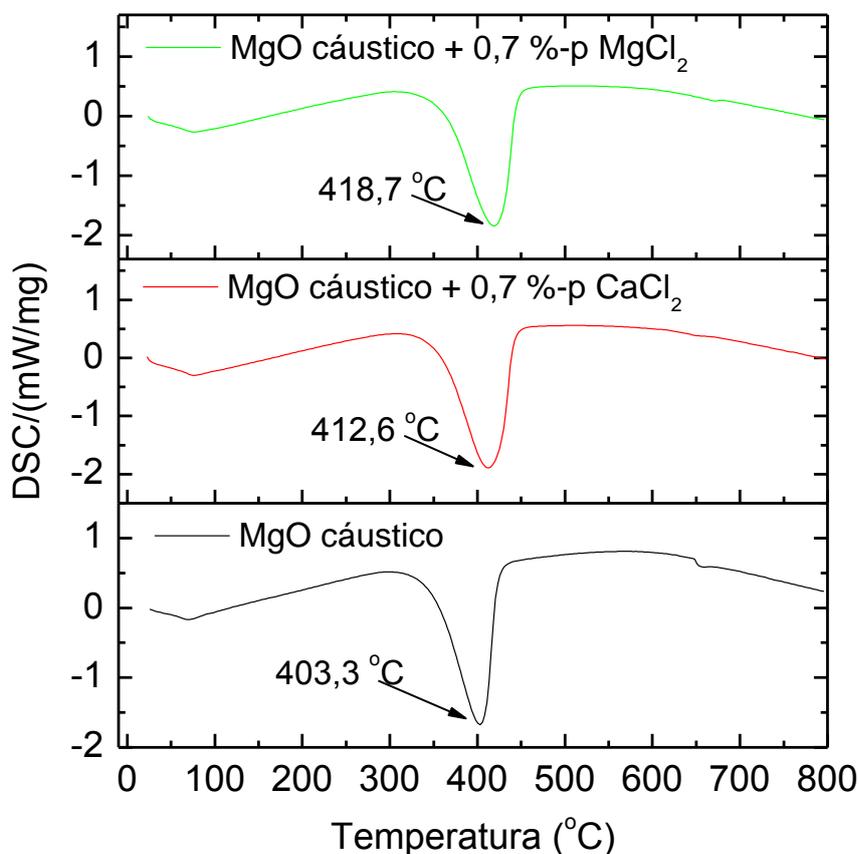


Figura 4.24 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) para o MgO caustico hidratado por 24 h, na presença de 0,7 %-p CaCl₂ e MgCl₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Abaixo de 100°C, observa-se um pequeno pico endotérmico associado à eliminação da água livre remanescente nas amostras, enquanto a decomposição da brucita é representada por um pico endotérmico acima de 300 °C. As temperaturas de decomposição máxima para cada aditivo, foi observado em temperaturas superiores a 400 °C. Sendo o pico de decomposição máxima para o MgO sínter na temperatura de 415,1 °C, na presença do CaCl₂ foi a 417,6 °C e do MgCl₂ foi a 415,0 °C. Já para o MgO cáustico foi 403,3 °C, na presença do CaCl₂ foi a 412,6 °C e do MgCl₂ foi a 418,7 °C. É mostrado também que o aumento da temperatura de pico de decomposição foi mais pronunciada com os aditivos presentes na formulação

do MgO cáustico em relação ao MgO sínter. Também, foi observado maior temperatura de pico máximo para o MgO sínter (SM) em relação à magnésia cáustica (MC). Entretanto, o efeito da adição de 0,7 %-p dos aditivos na variação da temperatura de pico máximo foi mais pronunciado para o CaCl_2 do que o MgCl_2 para ambas magnésias.

A área de absorção de energia está relacionada à energia envolvida no processo (Entalpia de decomposição da brucita). A Tabela 4.3 mostra para o MgO sínter e para o MgO cáustico, o valor da área de absorção de calor envolvida no processo de decomposição.

Tabela 4.3 Área de absorção de calor para o MgO sínter e MgO cáustico na presença de CaCl_2 e MgCl_2 .

Área de absorção de calor (J/g)	0%	0,1%-p	0,7%-p
MgO sínter	382,20	-	-
MgO sínter + CaCl_2	-	458,20	480,30
MgO sínter + MgCl_2 .		432,90	462,70
MgO cáustico	656,50	-	-
MgO cáustico + CaCl_2		783,60	1037,50
MgO cáustico MgCl_2 .		790,10	771,60

Os dados da Tabela 4.3 mostram que a área envolvida para absorção de calor é maior para o CaCl_2 em relação ao MgCl_2 e, aumenta à medida que aumenta a concentração de aditivo, para ambos.

4.2.6. Resultados de difração de raios X

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os resultados de difração de raios X sem e na presença de 0,7%-p de CaCl_2 e MgCl_2 , para o sínter e MgO cáustico

de MgO, respectivamente. Esses resultados confirmam os picos característicos de cristalinidade do MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tanto para hidratação em água quanto para solução 0,7%-p de sal observam-se picos relacionados ao hidróxido de magnésio de baixa intensidade. No caso da MgO cáustico, a quantidade de brucita formada é superior e, conseqüentemente, os picos associados à presença de brucita são mais intensos. A hidratação da magnésia na presença dos sais (MgCl_2 e CaCl_2) resultou em um aumento da intensidade dos picos de difração da brucita em comparação com a água. Tal aumento é acompanhado por uma redução na intensidade dos picos de difração do óxido de magnésio, confirmando uma menor quantidade deste composto.

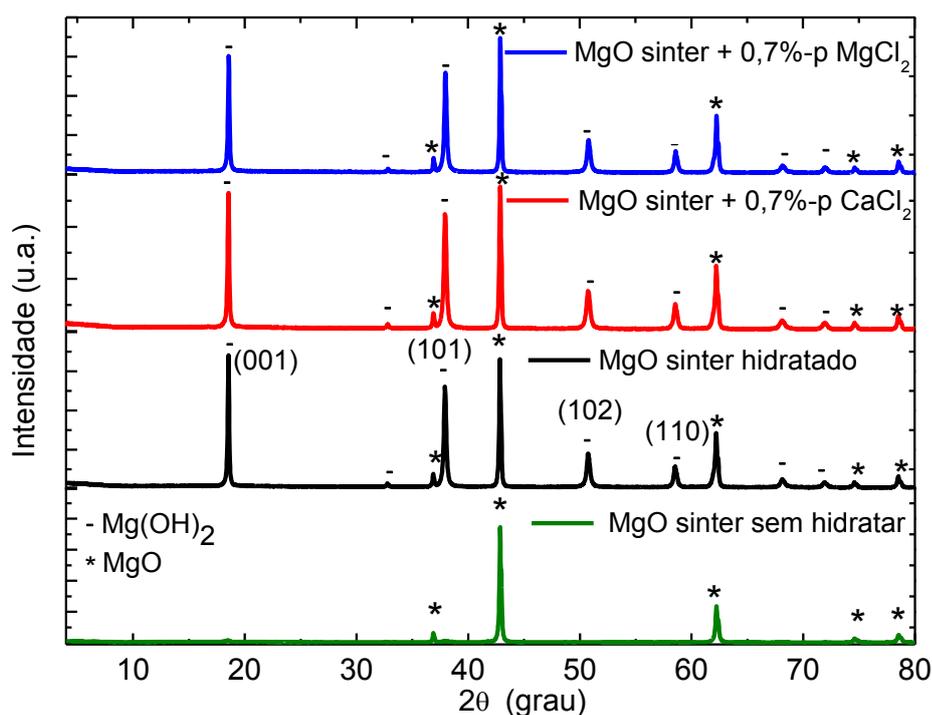


Figura 4.25 Difrátogramas de raios X do MgO sínter puro, após a hidratação em água e em solução 0,7 %-p de MgCl_2 e CaCl_2 .

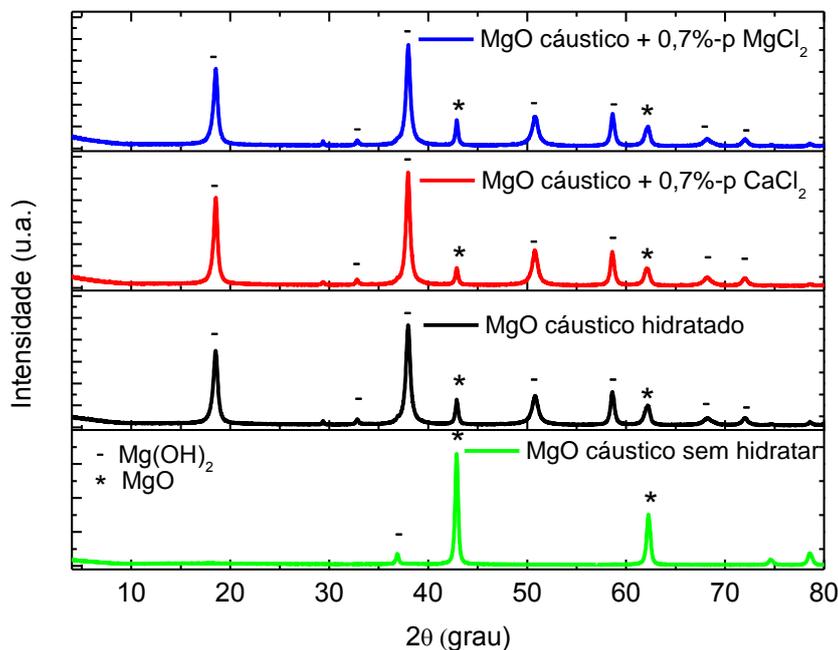


Figura 4.26 Difratoogramas de raios X do MgO cáustico após a hidratação em água e em solução 0,7 %-p de MgCl_2 e CaCl_2 .

A análise dos parâmetros mostrados nas Tabelas 4.4 e 4.5 preveem que o aumento do grau de cristalinidade pode ser acompanhado pelo crescimento do cristalito. No MgO cáustico a intensidade do pico do plano (101) é mais pronunciado do que o pico do plano (001) e a intensidade do pico do plano (001) se torna mais intenso no MgO sínter. Isto provavelmente é possível em decorrência do processo de calcinação em altas temperaturas que o MgO sínter sofre. Observa-se também que essa tendência se torna óbvia em altas concentrações de CaCl_2 e MgCl_2 . Os parâmetros mostrados na Tabela 4.4 indicam que o tamanho do cristalito do Mg(OH)_2 diminuiu na presença dos aditivos para o MgO sínter e aumentou para o MgO cáustico, evidenciando que a intercalação de íons Ca^{2+} no Mg(OH)_2 promoveu uma pequena expansão dos parâmetros de rede [65]. O hidróxido de magnésio cristalino pertence ao grupo de hidróxidos metálicos bivalentes, cuja estrutura cristalina é uma combinação de camadas do tipo CdI_2 com sucessivas camadas de íons Mg^{2+} hexagonais e

camadas de íons OH^- empilhadas uma sobre a outra. O cátion Mg^{2+} possui número de coordenação 6, ou seja, 6 íons OH^- como vizinhos mais próximos formando o octaedro $\text{Mg}(\text{OH})_6$. Tal estrutura cristalina em camadas favorece a cristalização do composto na forma de plaquetas (Figura 4.8).

Levando em consideração a influencia dos íons nos parâmetros de rede, pode-se concluir que com a adição de CaCl_2 e MgCl_2 a influência de Ca^{2+} e Mg^{2+} no crescimento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é mais eficaz do que o Cl^- , pois a substituição de OH^- por Cl^- é menos favorável termodinamicamente devido a grande diferença entre os raios iônicos [66,67], (raio de $\text{OH}^- = 1.36 \text{ \AA}$ e raio de $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$). Devido o raio do Ca^{2+} ($0,99 \text{ \AA}$) ser um pouco maior que o do Mg^{2+} ($0,66 \text{ \AA}$), a adsorção do Ca^{2+} no plano (001) do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ leva a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com tamanho maior [67].

Tabela 4.4 Percentual de MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de MgO sinter e na presença de CaCl_2 e MgCl_2 .

		MgO sinter hid.	CaCl_2	MgCl_2
%p sal		-	0,7	0,7
% MgO		39,51	39,85	39,74
% $\text{Mg}(\text{OH})_2$		60,49	60,15	60,26
T. cristalito – L (nm)	MgO	236,3	323,5	290,0
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	72,70	62,7	65,7
Parâmetros de rede	MgO a \rightarrow (\AA)	4,2136	4,2132	4,2142
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ a \rightarrow (\AA)	3,14790	3,1483	3,1485
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ c \rightarrow (\AA)	4,7741	4,7770	4,7769

Tabela 4.5 Percentual de MgO e Mg(OH)₂, parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de cáustico e na presença de CaCl₂ e MgCl₂.

		MgO cáustico hid.	CaCl ₂	MgCl ₂
%p sal		-	0,7	0,7
% MgO		10,48	10,52	10,15
% Mg(OH) ₂		89,52	89,48	89,85
T. cristalito - L (nm)	MgO	39,0	35,5	36,9
	Mg(OH) ₂	18,7	20,6	18,8
Parâmetros de rede	MgO a → (Å)	4,2127	4,2147	4,2147
	Mg(OH) ₂			
	a → (Å)	3,1458	3,1474	3,1459
	Mg(OH) ₂			
	c → (Å)	4,7739	4,7773	4,7760

4.2.7. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.27 mostra as micrografias de MEV para os dois tipos de MgO em água e na presença de 0,7%-p de MgCl₂ e CaCl₂.

Para o MgO sínter em água, a sua baixa energia de superfície, o crescimento das plaquetas ocorreu preferencialmente com sua base apoiada sobre as partículas de magnésia e não promoveu uma organização regular, levando a uma maior aglomeração do hidróxido na superfície do MgO, embora observa-se um número reduzido de plaquetas com a forma de triângulos equiláteros. Na presença de MgCl₂ houve uma diminuição das partículas aglomeradas com o aumento do tamanho do grão, levando a uma estrutura mais organizada com a formação de porosidade intragranular, semelhante a uma esponja. Na presença de CaCl₂ ocorreu um aumento dos aglomerados em relação ao MgO sem aditivos. Já a micrografia do MgO cáustico hidratado em água, devido a sua maior área superficial apresentou uma estrutura com partículas na forma de plaquetas com contorno bem definidos e tendência à

morfologia hexagonal. Observa-se que a nucleação do hidróxido de magnésio ocorreu tanto no volume da solução supersaturada quanto na superfície das partículas de MgO. Partículas mais finas, com maior área superficial, favorece a hidratação da magnésia, mas ao mesmo tempo podem facilitar a acomodação da expansão gerada, considerando que as partículas encontram-se uniformemente distribuídas na estrutura. Na presença de $MgCl_2$ e $CaCl_2$ não houve uma mudança significativa no formato das partículas, apenas um pequeno aumento na quantidade de plaquetas formadas, devido a dissolução da magnésia [68].

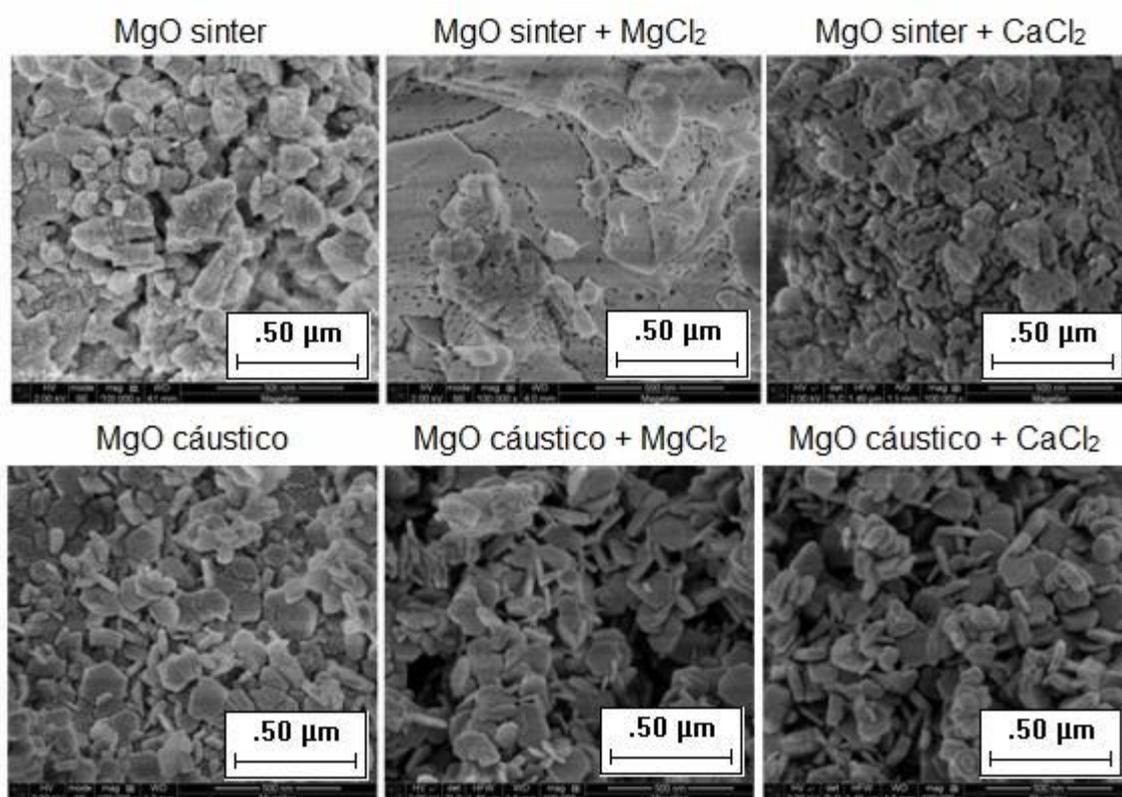


Figura 4.27 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de $Mg(OH)_2$ formadas após hidratação do MgO sinter e do MgO cáustico em água e em solução 0,7%-p de $MgCl_2$ e $CaCl_2$.

4.2.8. Efeito da estabilidade das magnésias

A Figura 4.28 mostra os gráficos de condutividade iônica em função da adição de aditivos para o CaCl_2 e MgCl_2 , a 25 °C.

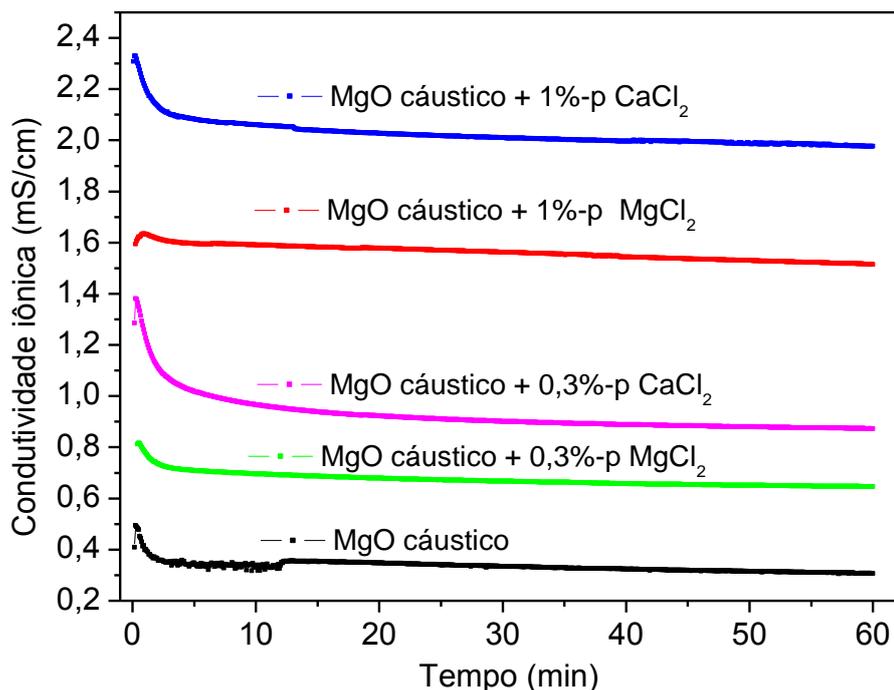


Figura 4.28 Curvas de condutividade iônica em função do tempo para a MgO cáustico com a variação do teor de MgCl_2 e CaCl_2 , a 25 °C.

Na Figura 4.28 pode ser observado que o pico de condutividade ocorre logo nos primeiros instantes em que a magnésia entra em contato com o aditivo e aumenta com o teor de aditivo. A dissolução de sais ácidos que liberam íons Mg^{2+} e Ca^{2+} para o meio, como é o caso do MgCl_2 e CaCl_2 , respectivamente até a saturação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, é um dos fenômenos responsáveis pelo aumento da condutividade. Os picos iniciais estão relacionados com a hidratação do MgO, ou seja, com a dissolução e com o passar do tempo a mesma diminui devido a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$,

resultante da solução supersaturada das espécies OH^- e Mg^{2+} . O aumento da condutividade é maior para o CaCl_2 em relação ao MgCl_2 , conferindo assim uma maior solubilidade do MgO quando da adição do CaCl_2 .

As Figuras 4.29 a 4.32 mostram a variação do pH e potencial zeta em função do tempo para o MgO sinter e MgO cáustico, na presença de CaCl_2 e MgCl_2 , respectivamente. As Figuras 4.29 a 4.32 mostram que na presença de CaCl_2 e MgCl_2 , há o início da dissolução, na qual ocorre a aproximação dos íons OH^- e a dissolução da magnésia em Mg^{2+} e OH^- . Essa etapa leva a uma diminuição no potencial zeta do MgO devido à neutralização das cargas superficiais. É observado o aumento do potencial zeta inicial da magnésia quando aumenta o teor dos aditivos. Com a adição desses sais após a dissolução aumenta a concentração de íons positivos, preferencialmente, na superfície da magnésia, elevando o potencial zeta. Experimentos utilizando-se medidas de potencial zeta indicaram que abaixo do ponto isoelétrico os íons Mg^{2+} são mais fortemente adsorvidos que os íons OH^- na superfície basal dos cristais de brucita e, conseqüentemente, estes cristais apresentam carga superficial positiva [69]. O pH inicialmente aumenta devido a presença de íons OH^- e para o MgO sinter tende a pH mais básicos após a neutralização das cargas, este tende a diminuir na presença do MgO cáustico.

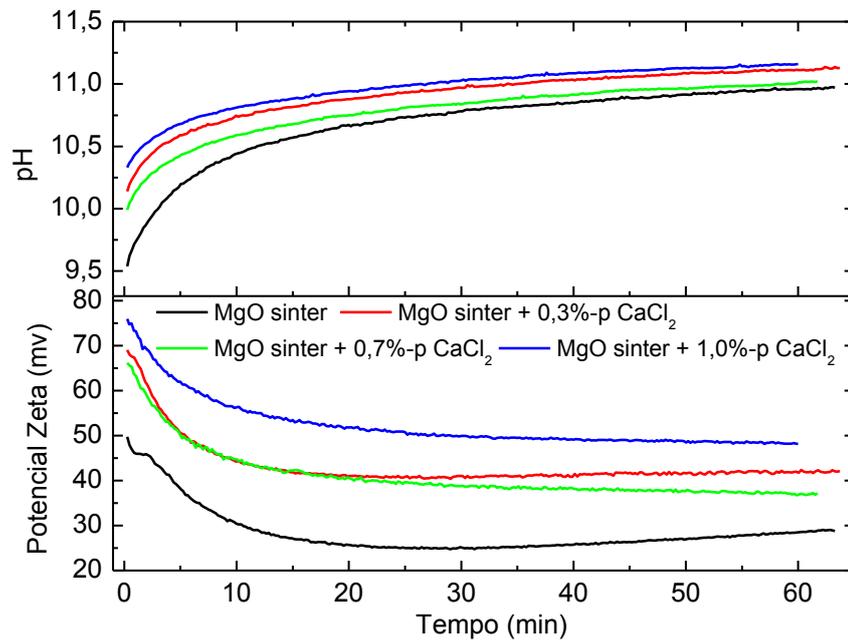


Figura 4.29 pH e Potencial Zeta de amostra de sinter, na presença de diferentes teores de CaCl₂.

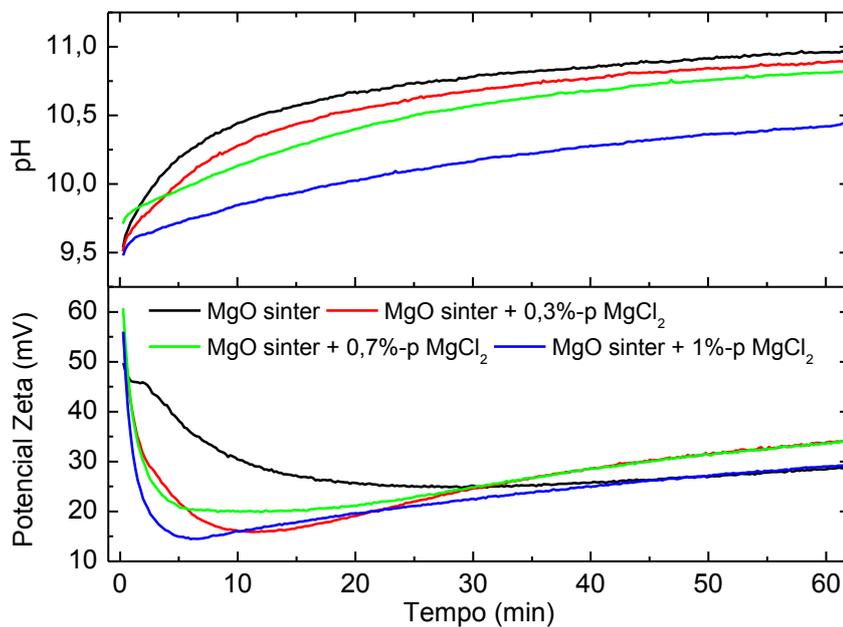


Figura 4.30 pH e Potencial Zeta de amostra de MgO sinter, na presença de diferentes teores de MgCl₂.

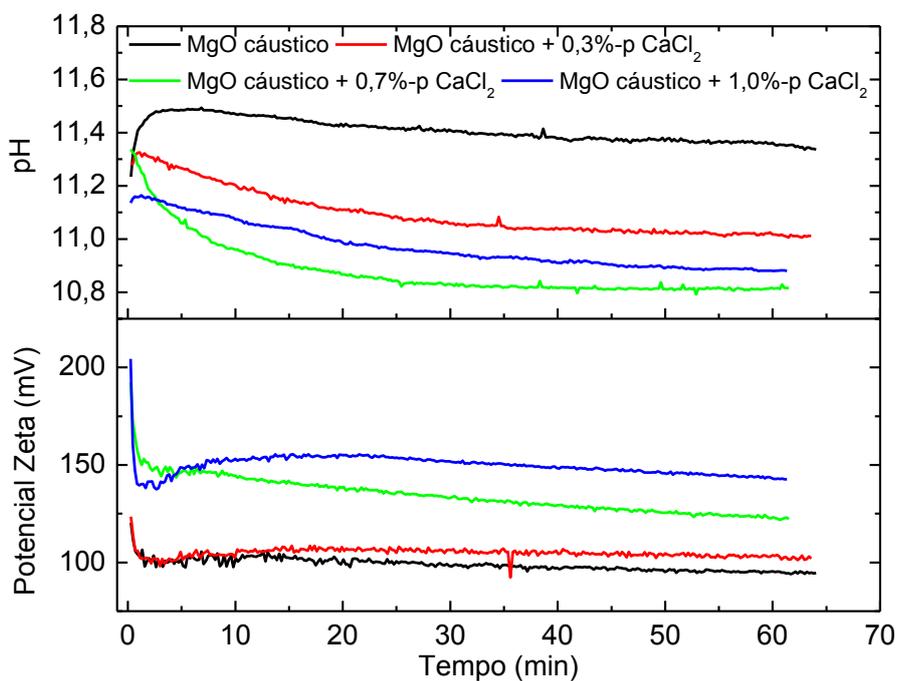


Figura 4.31 pH e Potencial Zeta de amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes teores de CaCl_2 .

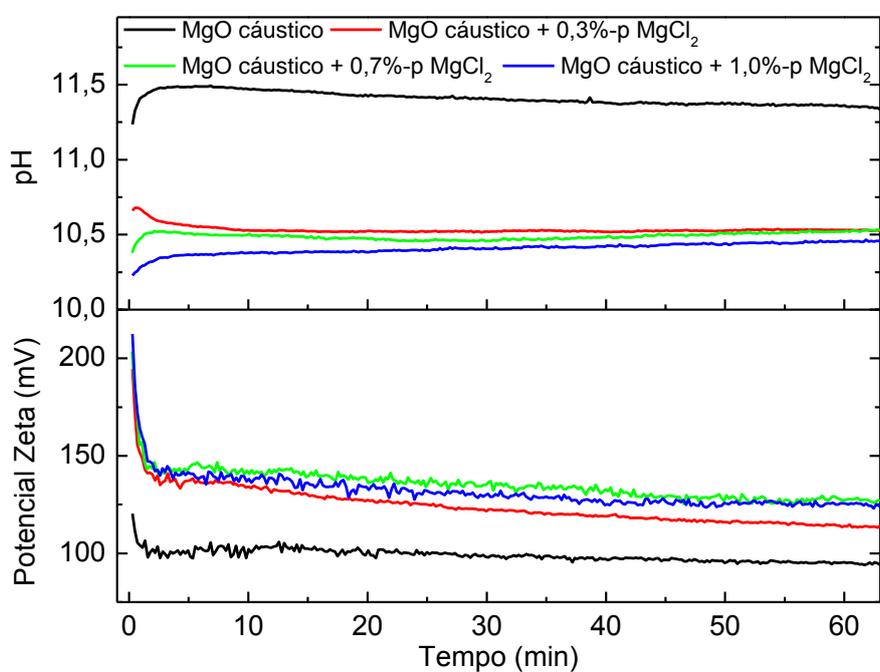


Figura 4.32 pH e Potencial Zeta de amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes teores de MgCl_2 .

4.2.9. Comportamento da Condutividade iônica e pH com o aumento da temperatura

As Figuras 4.33 a 4.36 mostram a influencia da temperatura no pH e na condutividade para o MgO sinter e para o MgO cáustico na presença de CaCl_2 e MgCl_2 , respectivamente.

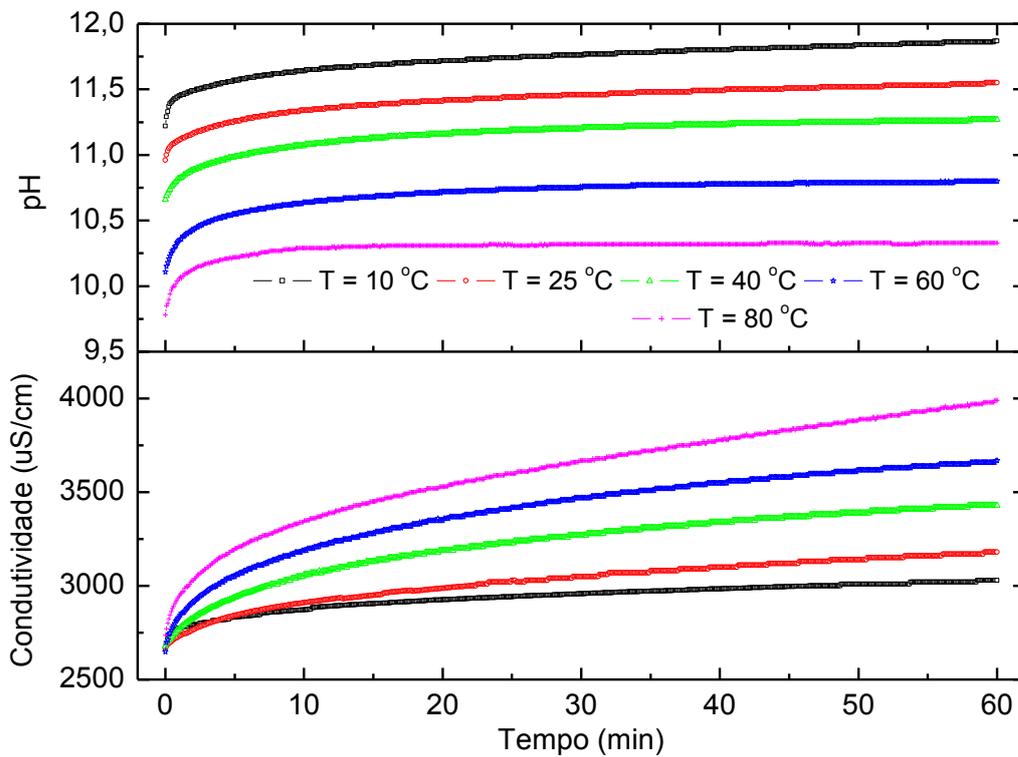


Figura 4.33 pH e condutividade iônica da amostra de MgO sinter, na presença de 1%-p de CaCl_2 , em várias temperaturas.

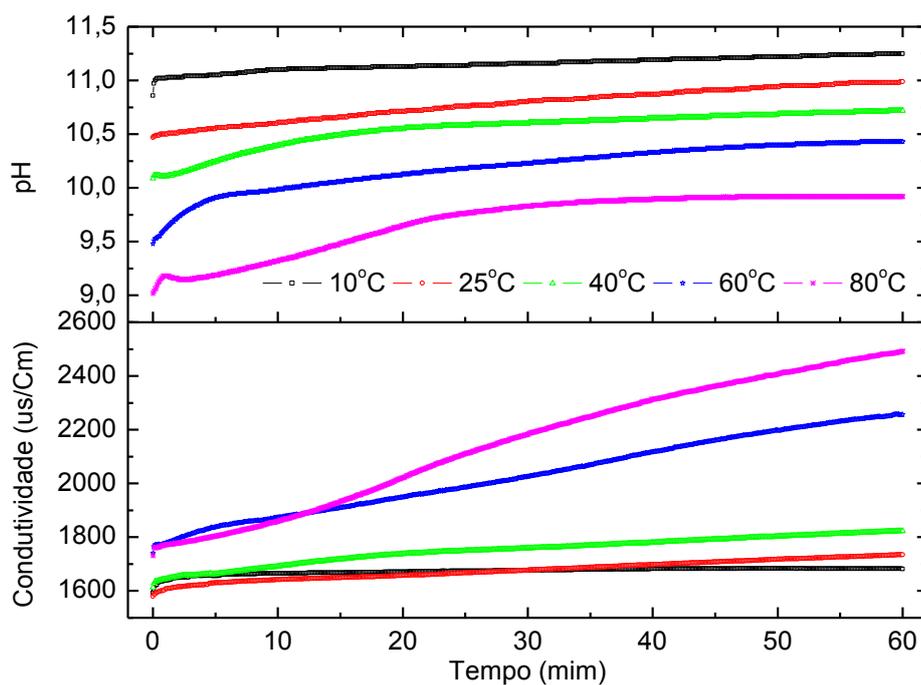


Figura 4.34 pH e condutividade iônica da amostra de MgO sínter, na presença de 1%-p de MgCl_2 , em várias temperaturas.

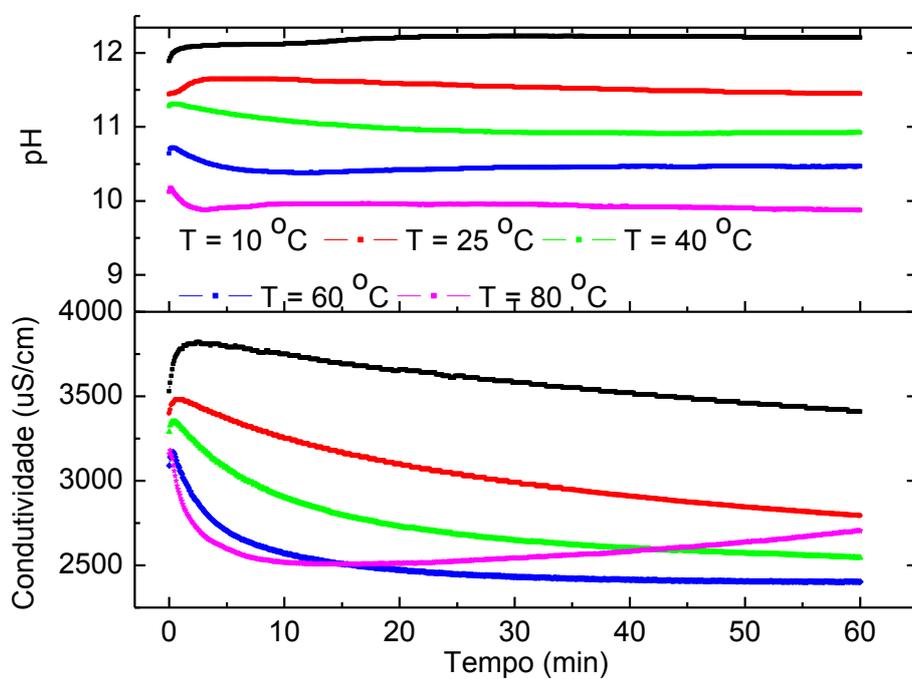


Figura 4.35 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de CaCl_2 , em várias temperaturas.

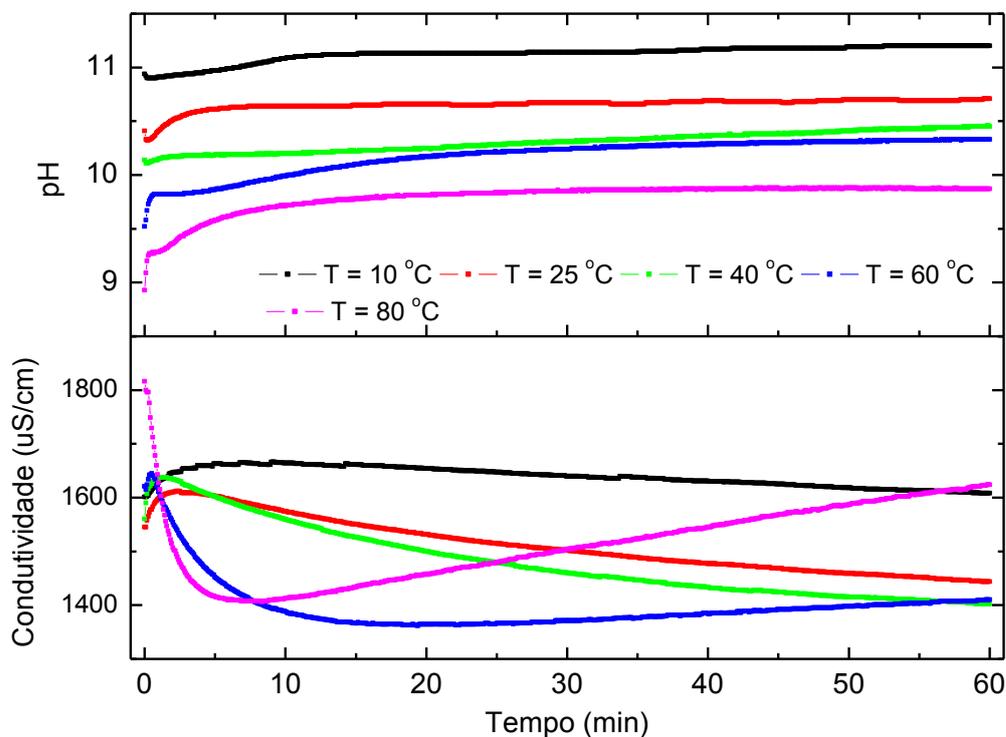


Figura 4.36 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de MgCl₂, em várias temperaturas.

Observa-se para as amostras com MgO sinter na presença de CaCl₂ e MgCl₂ (Figuras 4.33 e 4.34) um aumento inicial da condutividade nos instantes iniciais em que foram adicionados os aditivos e esse aumento continua em função do tempo, ou seja, comprovando mais uma vez que a amostra continua a se dissociar à medida que o tempo aumenta, passando para potências mais positivas. Após os primeiros minutos o processo se torna lento, percebendo durante o tempo de experimento apenas o processo de dissociação. A condutividade aumentou com o aumento da temperatura e acredita-se que com o passar do tempo este venha a precipitar evidenciando o consumo das espécies Mg²⁺ e OH⁻ do meio para formação de Mg(OH)₂. Esse comportamento foi evidenciado tanto para a CaCl₂ quanto para o MgCl₂.

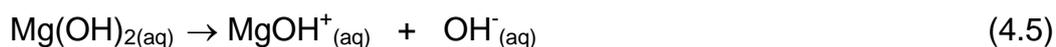
Já para as amostras de MgO cáustico (Figuras 4.35 e 4.36), inicialmente ocorre um aumento da condutividade (em relação à condutividade

da água pura), associado à liberação de íons hidroxila OH^- e Mg^{2+} na suspensão. Em seguida, a condutividade diminui, devido à precipitação do hidróxido e à conseqüente remoção de íons da suspensão. Após a precipitação os resultados indicam uma nova dissolução a altas temperaturas, levando a sugerir que a reação de hidratação para o MgO cáustico ocorre em dois ou três estágios dependendo da temperatura: dissolução e precipitação até a temperatura de 60 °C e dissolução, precipitação e dissolução a temperatura de 80 °C [70].

Esses resultados mostraram que tanto o primeiro estágio, de dissolução, como o segundo estágio, de precipitação, correspondentes ao aumento e a diminuição da condutividade respectivamente, podem ser fortemente influenciados pela temperatura. Em temperaturas mais baixas, os dois processos ocorrem mais lentamente.

A 30 °C é possível verificar um aumento da concentração de Mg^{2+} antes da precipitação da brucita. O mesmo fenômeno não é verificado em altas temperaturas, pois o processo ocorre de forma mais rápida. Com o aumento da temperatura ocorre uma aceleração da reação de hidratação da magnésia e o equilíbrio é alcançado em menor tempo. Esse efeito pode ser atribuído em altas temperaturas à probabilidade de colisões dos reagentes. Com o aumento da temperatura utilizada neste trabalho até 80 °C faz com que a reação direta seja favorecida.

De acordo com o mecanismo de dissolução-precipitação-dissolução para o MgO cáustico, observa-se as seguintes reações.



Na dissolução do $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ para MgOH^+ , Mg^{2+} e OH^- possivelmente o MgOH^+ pode ser o componente dominante para a re-precipitação do $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$. Observa-se que a temperatura é favorável para a formação do MgOH^+ levando a um decréscimo dos íons Mg^{2+} e OH^- e que possivelmente pode ser favorável a formação de Mg(OH)_6^{4+} .

Com o aumento da temperatura foi observado uma redução do pH, o que pode influenciar a morfologia das partículas [69]. Esse efeito ocorre porque a solubilidade da maioria dos precipitados aumenta com a temperatura, embora nem sempre esse aumento seja muito sensível. A variação da solubilidade é causada pelo efeito térmico da dissolução. No caso em estudo, e para a faixa de temperatura empregada (10 a 80 °C), o processo absorve calor e a solubilidade aumenta. Se a concentração de íons OH_3^+ aumenta a concentração de OH^- diminui, significando que o pH da suspensão está se tornando mais ácido (diminuindo).

Logo, a modificação do pH do meio influencia diretamente as reações envolvendo o MgO tanto pelo deslocamento de equilíbrio previsto pela adição de OH^- , quanto pela modificação das cargas superficiais do MgO na presença de água em diferentes pHs. No entanto, quando se trata de suspensão é necessário um entendimento das reações que ocorrem na fase aquosa (íons dissolvidos) e também das reações que ocorrem na interface sólido/líquido, ou seja, na superfície das partículas. Para as reações de interface, existe uma ferramenta bastante relevante de ser estudada que é o potencial zeta, que analisa a carga superficial na interface líquido/sólido. Quando essa carga é negativa, a superfície do óxido (fase sólida) recebeu elétrons do meio aquoso, ou seja, ele atuou como um receptor de elétrons e, portanto como um ácido enquanto o meio aquoso atuou como doador de elétrons (base). Ao contrário, quando as cargas superficiais do óxido são positivas o óxido atua como base (doador de densidade eletrônica) frente ao meio (estudo realizado no item 4.2.8).

4.3. Exotermia da reação de hidratação do MgO na presença de CaCl_2 e MgCl_2

As curvas da variação da temperatura e do calor total liberado (J/g) referente à massa de aglomerante e de MgO cáustico na presença do CaCl_2 e do MgCl_2 , plotadas em função do tempo são mostradas nas Figuras 4.37 e 4.38, respectivamente.

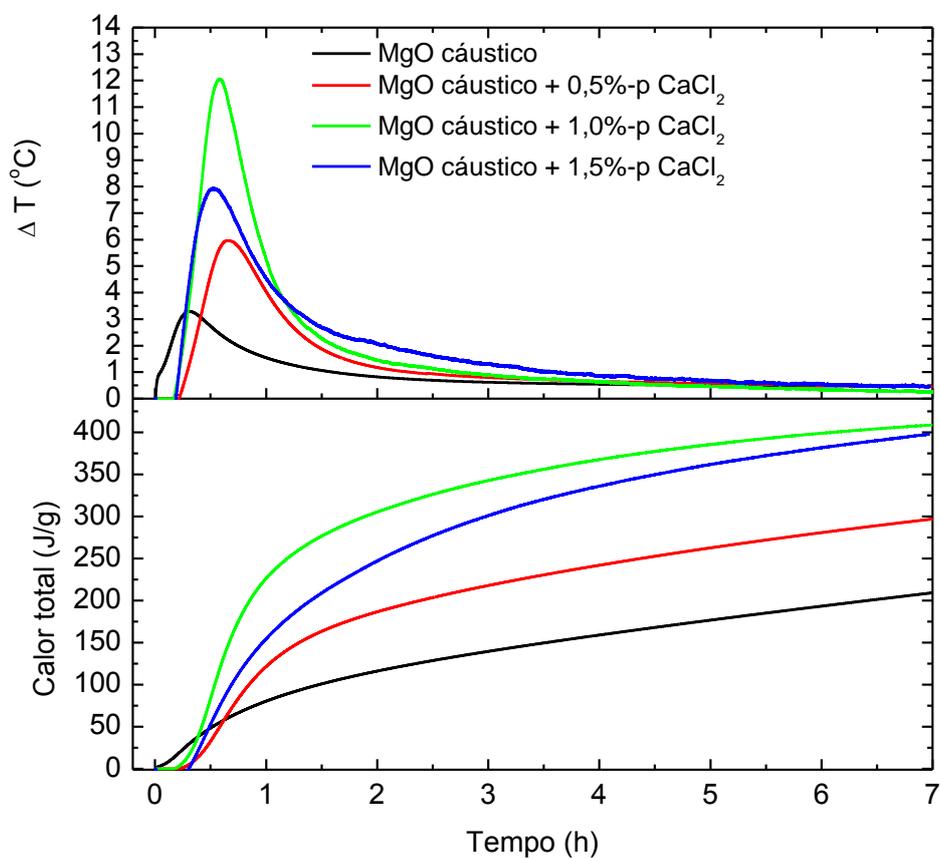


Figura 4.37 Evolução do calor de reação entre água e MgO cáustico na presença de CaCl_2 , a 50°C .

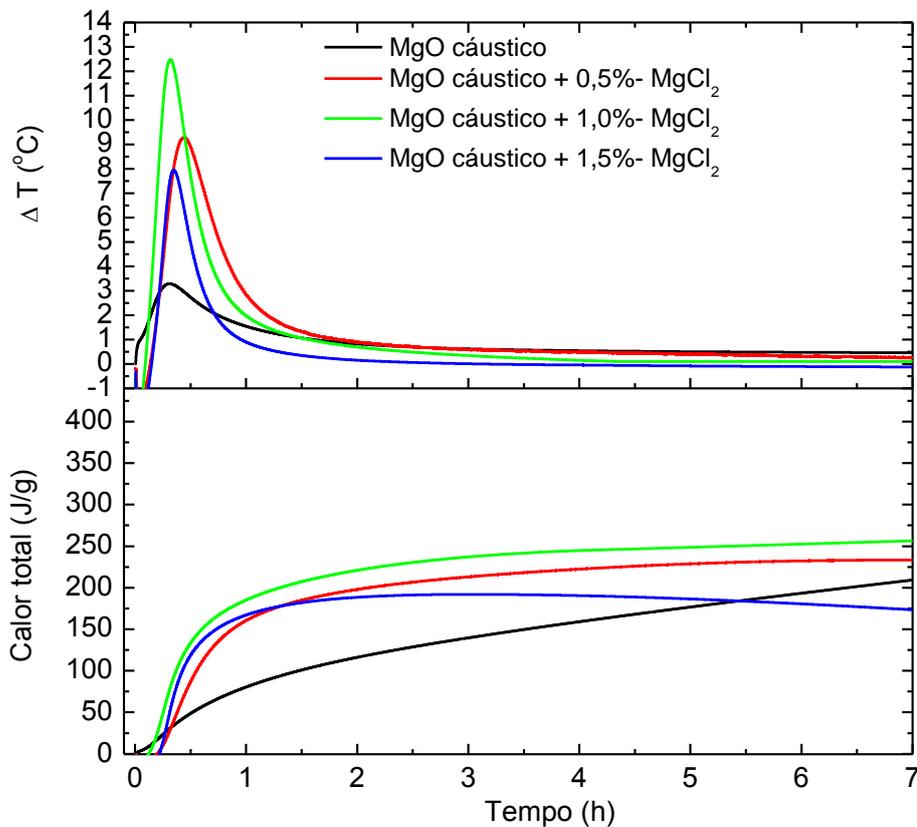


Figura 4.38 Evolução do calor de reação entre água e MgO cáustico na presença de MgCl_2 , a $50\text{ }^\circ\text{C}$

Em relação ao calor total liberado das amostras, pode-se perceber que a adição de até 1,0 %-p de CaCl_2 e do MgCl_2 na magnésia caustica aumenta a quantidade de calor liberado nas amostras, independentemente do tipo do aditivo utilizado. Estes resultados também estão de acordo com os resultados do grau de hidratação mostrado na Figura 4.10 onde foi verificado um aumento do grau de hidratação com o teor desses aditivos. Verificou-se que a adição desses aditivos promoveu a formação de uma quantidade maior de hidróxido de magnésio, conseqüentemente uma quantidade maior de calor é liberada da amostra, confirmando os resultados de energia total mostrado nos gráficos das Figuras 4.37 e 4.38. A temperatura máxima atingida durante a reação ($\Delta T_{\text{MÁX}}$) está associada ao nível de supersaturação, ou seja, quanto maior a supersaturação da suspensão, maior a energia e maior a liberação de calor

durante a precipitação. Portanto, devido a maior supersaturação formada nas formulações com o CaCl_2 em relação às de MgCl_2 (Figura 4.10), observou-se a maior quantidade de calor gerado nas formulações de CaCl_2 em relação às de MgCl_2 .

Entretanto, foi verificada uma diminuição do calor liberado quando se adicionou 1,5 %-p de ambos aditivos na magnésia caustica. Isto mostra possivelmente, que tanto o teor de 1,5 %-p de CaCl_2 quanto de 1,5 %-p de MgCl_2 , promoveu a menor supersaturação do que as demais formulações, e conseqüentemente a diminuição no calor total liberado na reação de hidratação foi verificada.

Dois parâmetros obtidos a partir das Figuras 4.37 e 4.38 foram analisados e correlacionados com a reação de hidratação. O primeiro, o calor total da reação, que está associada ao nível de supersaturação. O segundo, o tempo decorrido até o ponto de temperatura máxima ($TT_{\text{MÁX}}$), representa o atraso ou a antecipação da reação em relação à suspensão sem aditivos.

Para facilitar a análise, esses resultados serão apresentados como a variação desses dois parâmetros em função do teor de CaCl_2 e MgCl_2 (Figura 4.39).

Para teores de 0,5 % dos aditivos foram observados os maiores tempos para início da reação. Acima de 0,5%p de CaCl_2 e MgCl_2 a reação foi acelerada. Como o calor gerado durante a reação está associado ao nível de supersaturação, observa-se que a composição de 1,0 %-p foi a que obteve o maior calor gerado para ambos os aditivos. Portanto, quanto maior for a supersaturação, maior a energia da suspensão supersaturada e conseqüentemente maior será a liberação de calor durante a precipitação. Isto está de acordo com os resultados de calor total liberado tanto para as formulações com CaCl_2 quanto para as de MgCl_2 (Figuras 4.37 e 4.38)

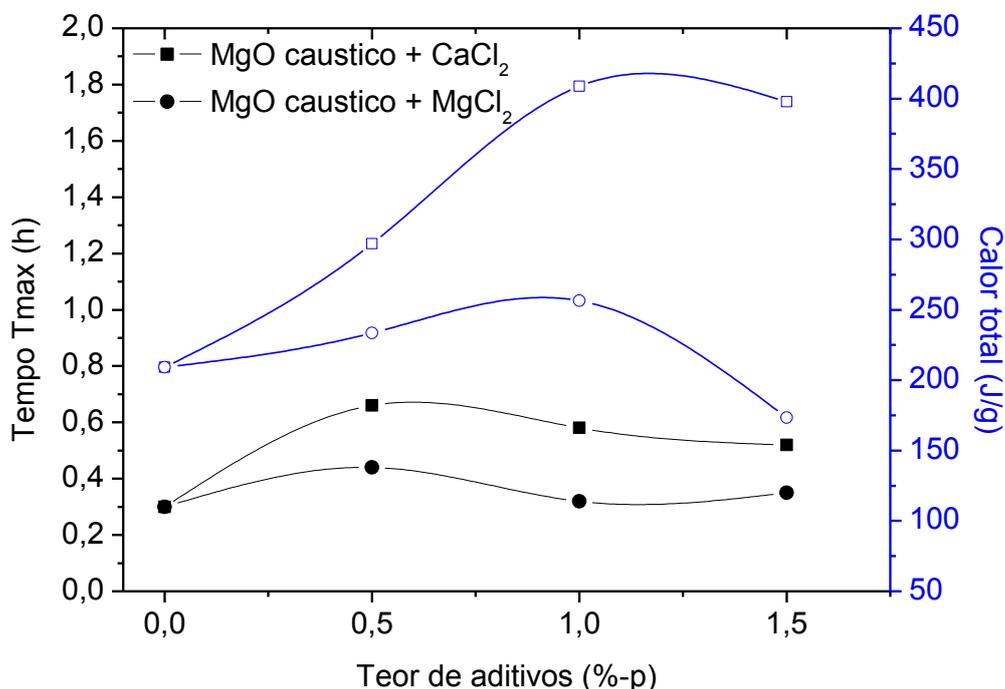


Figura 4.39 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$) e calor total em função do teor de $CaCl_2$ e $MgCl_2$ para suspensões de MgO cáustica.

4.3.1. Considerações parciais do estudo com sais solúveis

Os estudos com os sais insolúveis $CaCl_2$ e $MgCl_2$, apresentam-se como bons agentes hidratantes, pois aumentam o grau de hidratação. Sugere-se que a formação da brucita ocorra nos sítios preferencias do MgO ou estes aditivos ativem sítios para o crescimento de núcleos de forma organizada tendo como resultado a diminuição do trincamento, assim como a diminuição da EVA. O aumento da produção de brucita foi também detectado por testes termogravimétricos analisando as curvas de TG e DTG, assim como determinados pela técnica de difração de raios X. As análises de MEV mostraram alterações na morfologia do material, sendo que no sínter devido a sua menor energia de superfície não promoveu uma organização regular das partículas, levando a uma maior aglomeração das partículas de MgO. Na

presença de $MgCl_2$ houve uma diminuição das partículas aglomeradas com o aumento do tamanho do grão, levando a uma estrutura mais organizada com a formação de porosidade intragranular, semelhante a uma esponja. Enquanto, no MgO cáustico devido a sua maior área superficial apresentou uma estrutura com partículas na forma de plaquetas com contorno bem definidos e tendência à morfologia hexagonal. Com os testes de condutividade iônica com o aumento da temperatura foi verificado que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura para o MgO sinter e um pequeno aumento da condutividade logo nos primeiros minutos, diminui, e em seguida, volta a crescer à medida que aumenta a temperatura. Isto leva a acreditar que existam neste caso três processos envolvidos: dissolução, precipitação e dissolução. De uma forma geral, os sais solúveis podem ser uma via útil para aplicação em concretos, em composições adequadas, pois um ponto importante é que diminui a expansão e a formação de trincas.

4.4. Resultados contendo sais insolúveis

Estudos comprovam que o MgF_2 em concretos alumina-magnésia promove a aceleração da espinelização como consequência da formação de fase líquida [71,72,73]; em outro [48] diminui a hidratação, enquanto o CaF_2 aumenta. Com base nesses estudos motivaram um esclarecimento do mecanismo de atuação desses materiais.

4.4.1. Resultados de grau de hidratação contendo sais insolúveis

As Figuras 4.40 e 4.41 mostram os resultados de grau de hidratação do MgO sinter hidratado por 7 dias e do MgO cáustico hidratado por 24 horas, na presença de CaF_2 e MgF_2 , respectivamente.

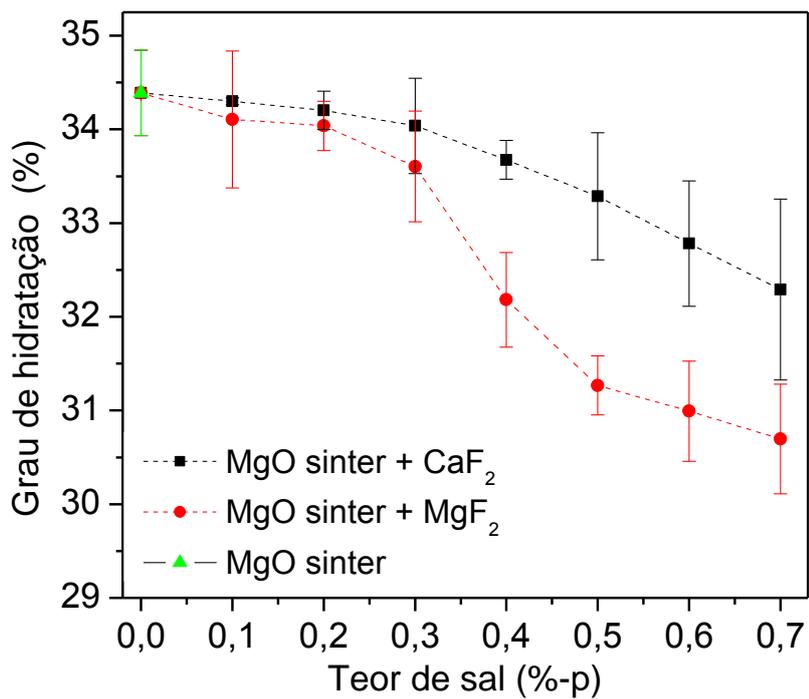


Figura 4.40 Grau de hidratação do MgO sinter na presença de CaF₂ e MgF₂, a 50 °C e umidade relativa 80%.

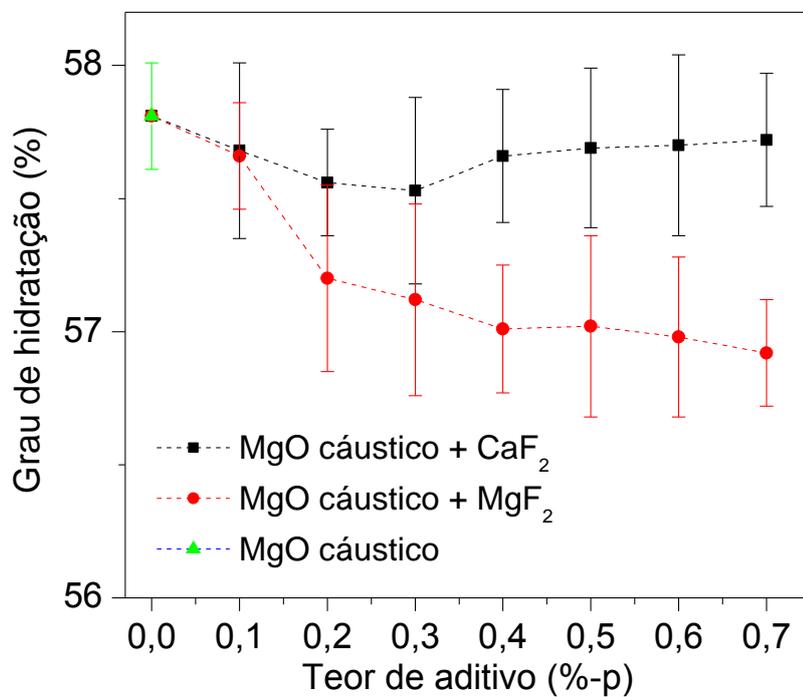


Figura 4.41 Grau de hidratação do MgO cáustico na presença de CaF₂ e MgF₂, a 50 °C e umidade relativa de 80%.

De um modo geral, a adição desses sais diminuiu a hidratação da magnésia comparada à amostra de referência (0 %-p aditivo). Algumas considerações devem ser feitas em relação o que possivelmente pode acontecer, baseando-se na reação envolvida no processo de hidrólise que está associada à interação do fluoreto de magnésio mostrado na Equação 4.8.

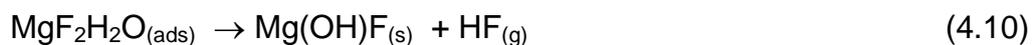


O mecanismo de hidrólise do MgF_2 proposto por Messier [74] consiste de três etapas:

Primeiro ocorre a adsorção química da molécula de água na superfície do fluoreto de magnésio (MgF_2), Equação 4.9.



Devido a diferença na densidade eletrônica existente entre Mg e F há um enfraquecimento da ligação MgF-F-OH . Considerando que os íons F^- e OH^- possuem raios semelhantes, então deve ocorrer uma substituição da hidroxila no lugar do íon flúor, resultando na precipitação de um composto intermediário, o hidróxido de magnésio e flúor, Equação 4.10.



Finalmente ocorre a decomposição da fase intermediária levando a formação de magnésia e ácido fluorídrico, Equação 4.11.



Essa reação avança à medida que a camada de MgO formada na superfície das partículas de MgF_2 é rompida, deixando exposta a superfície a um novo ataque ao vapor de água. Outros autores [75,76] registram a

possibilidade de formação do composto intermediário hidróxido de magnésio e flúor utilizando MgF_2 como reagente.

Entretanto, de acordo com os cálculos de energia livre de Gibbs esta reação só seria favorável em temperaturas $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$, sendo essa a principal limitação para utilização de suas propriedades refratárias [74]. Porém, as condições experimentais apresentadas por Messier foram para uma atmosfera de vapor de água-argônio com pressões parciais de vapor de água de 1- 60 mmHg e temperaturas entre 745°C e 1100°C [74]. No entanto, é razoável considerar que também seja válido para temperaturas inferiores quando o aquecimento é conduzido em atmosfera oxidante, onde a pressão de vapor de água atinge níveis superiores, por exemplo, 760 mmHg a 100°C .

No entanto, estudos realizados por Souza [73], usando o programa FactSage **TM** os resultados de energia livre de Gibbs, apesar de positivo, para as reações de oxidação, hidrólise e nitrogênio (mistura de ar sintético: 80% O_2 e 20% N_2) ficou evidente que a hidrólise seria a reação mais favorável em todo o intervalo de temperatura avaliado (0 - $1400\text{ }^\circ\text{C}$).

Os resultados apresentados nas Figuras 4.39 e 4.40 mostraram que na presença desses aditivos ocorreu uma diminuição do grau de hidratação. No entanto, uma análise das amostras mostrou-se estas ficarem bastante friáveis, levando às vezes a se desintegrar durante o manuseio. Sendo assim, o mecanismo de hidrólise do MgF_2 proposto por Messier [74] é útil para o entendimento do efeito no sistema em concretos alumina-magnésia. Isto também foi mostrado por Souza [73,77], que mostrou que esse aditivo pode acelerar a reação de espinelização devido a difusão de íons F^- na rede da alumina em consequência da formação de vacâncias catiônica [78], que possivelmente deve ocorrer por meio da adsorção do gás HF desse aditivo em concretos.

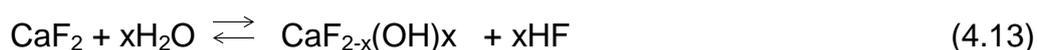
O mecanismo de hidrólise do CaF_2 e MgF_2 é semelhante, porém as reações ocorrem em tempos e temperaturas distintas. No entanto, termodinamicamente as reações de hidrólise dos dois aditivos não são favoráveis, isto acontece somente em altas temperaturas. O fato do grau de hidratação do MgF_2 ser menor do que o do CaF_2 deve-se considerar as

moléculas de água de hidratação adsorvidas nesses sais: $\text{CaF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgF}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde y deve ser maior do que x . A entalpia de hidratação do CaF_2 deve ser menor do que a entalpia do MgF_2 , justificando assim a preferência das moléculas de água pelo MgF_2 , evitando que fiquem íons OH^- disponíveis na suspensão para se adsorver na superfície do MgO .

A hidrólise da fluorita em presença de vapor de água é dada pela Equação 4.12 [79]



A equação 4.13 mostra a etapa intermediária formada a partir da 4.12.



Cálculos termoquímicos e estudos experimentais em uma atmosfera sugerem que o grau de hidrólise diminui e a temperatura de hidrólise aumenta para fluoretos alcalinos terrosos na série BeF_2 , MgF_2 , CaF_2 e BaF_2 . A hidrólise de CaF_2 pode ser comparada ao do MgF_2 . Entretanto, a hidrólise do MgF_2 apresenta duas etapas intermediárias com produtos: $\text{MgF}_{2-y}(\text{OH})_y$ e $\text{Mg}(\text{OH})\text{F}$.

4.4.2. Aspecto físico das amostras de MgO na presença de sais insolúveis

A Figura 4.42 mostra o aspecto físico dos dois tipos de MgO após reação com água e com a adição de fluoretos (MgF_2 , CaF_2).

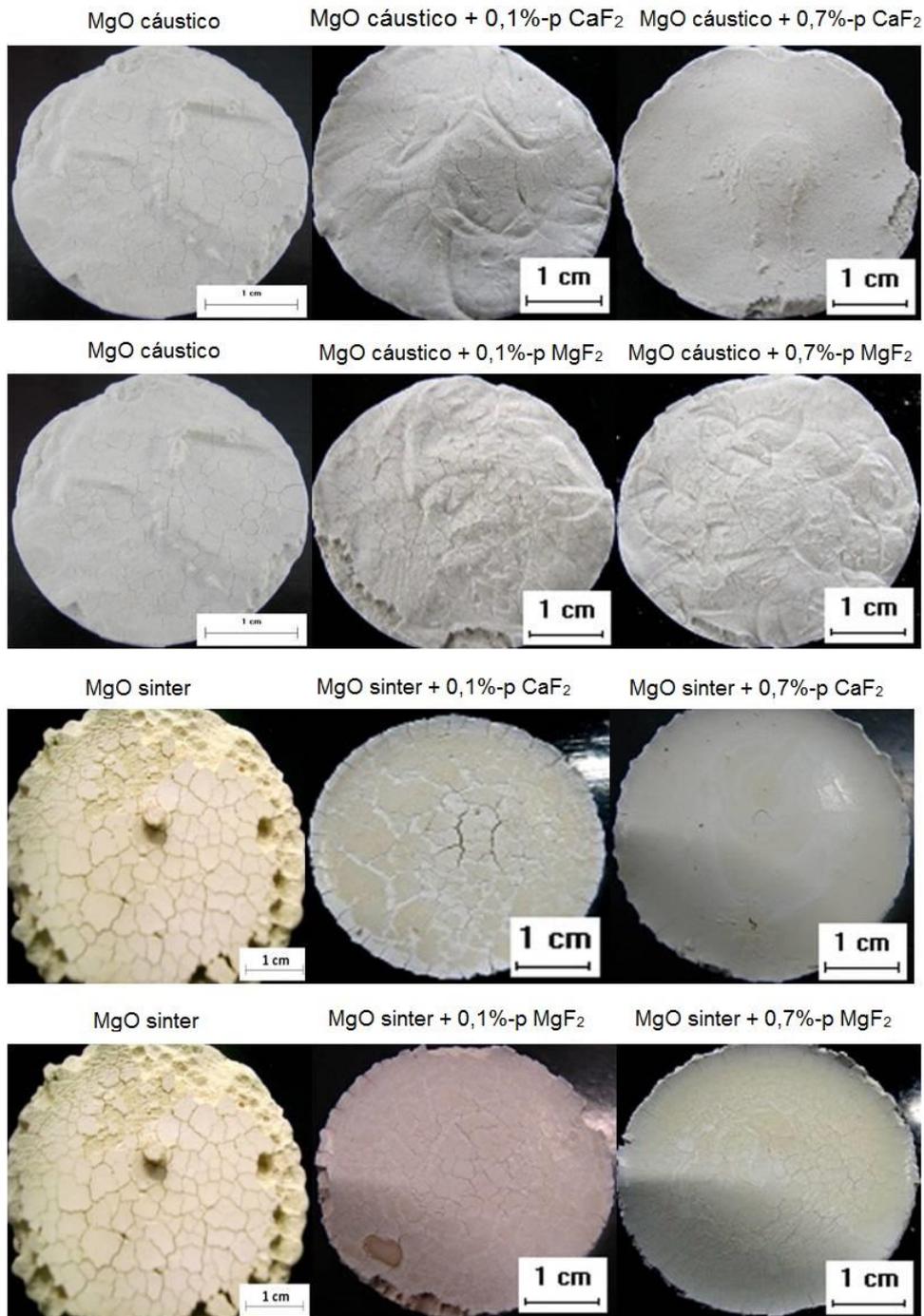


Figura 4.42 Perfil das amostras de MgO cáustico e MgO sinter com CaF_2 e MgF_2 , hidratadas a 50°C e umidade relativa de 80%.

A comparação do aspecto físico das amostras de MgO cáustico hidratado sem aditivo com as amostras com adição de CaF_2 e MgF_2 mostra que à medida que se aumentou o teor desses sais houve uma diminuição na

configuração de trincamento das amostras. Para as amostras de sínter com CaF_2 observou-se esse mesmo comportamento. Entretanto, para o MgO sínter na presença de MgF_2 o trincamento das amostras foi bastante visível. Observa-se que mesmo com a diminuição do grau de hidratação da magnésia com o aditivo MgF_2 as amostras mostram produtos friáveis e fáceis de se desintegrarem. Com essa análise sugere-se que esses materiais podem ser úteis para aplicação em concretos desde que forem acrescentados em formulações com alumina que pode favorecer a espinelização.

4.4.3. Resultados de MEV

A Figura 4.43 mostra as micrografias de MEV para os dois tipos de MgO após o período de hidratação e na presença de 0,7%-p de MgF_2 e CaF_2 . Inicialmente, para as amostras hidratadas em água e sem aditivos, observa-se para o MgO cáustico (Figura 4.43a) cristais de Mg(OH)_2 muito mais abundantes, regulares (hexagonal) e em maior quantidade que para a amostra de MgO sínter (Figura 4.43b), que apresenta união de pequenas partículas formando grãos maiores aglomerados com porosidade. Esses aspectos devem está relacionados aos diferentes mecanismos de hidratação desses materiais. Enquanto no MgO sínter, menos reativo, devido ao maior tamanho de partícula e menor área superficial não foi possível observar a formação de plaquetas hexagonais, característico da formação da brucita, Mg(OH)_2 . Já para o MgO cáustico, mais reativo, devido ao menor tamanho de partícula e maior área superficial foi possível a detecção da formação de plaquetas hexagonais proveniente da maior mobilidade dos íons Mg^{2+} e OH^- , e cristais maiores podem ser formados.

Para o MgO cáustico na presença de CaF_2 (Figura 4.43c) aparecem nuvens quase sem definição de partículas e na presença do MgF_2 , (Figura 4.43e), modificações significativas foram observadas, com formatos de cristais globulares e porosidade e presença de aglomerados. Para o MgO sínter na

presença de CaF_2 , (Figura 4.43d), o aspecto com alterações em relação ao MgO cáustico com CaF_2 com definições de partículas na forma de nano-flores semelhante ao mostrado por [80] e na presença de MgF_2 , (Figura 4.43f) modificações menos significativas no formato dos cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em relação ao MgO sínter com água, apresenta a união das pequenas partículas menores formando grãos maiores com diminuição de porosidade [68]. O formato das micrografias apresentam semelhanças com as macrografias (Figura 4.42), configuração de trincamento, as quais mostram que para o MgO sínter não houve evolução para o crescimento de partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no caso do MgF_2 e sim formação de MgO . Assim, justifica para o MgF_2 uma diminuição no grau de hidratação, que pode ser visivelmente percebido pelo formato e distribuição das partículas, que não evoluiu para a forma hexagonal de formação da brucita.

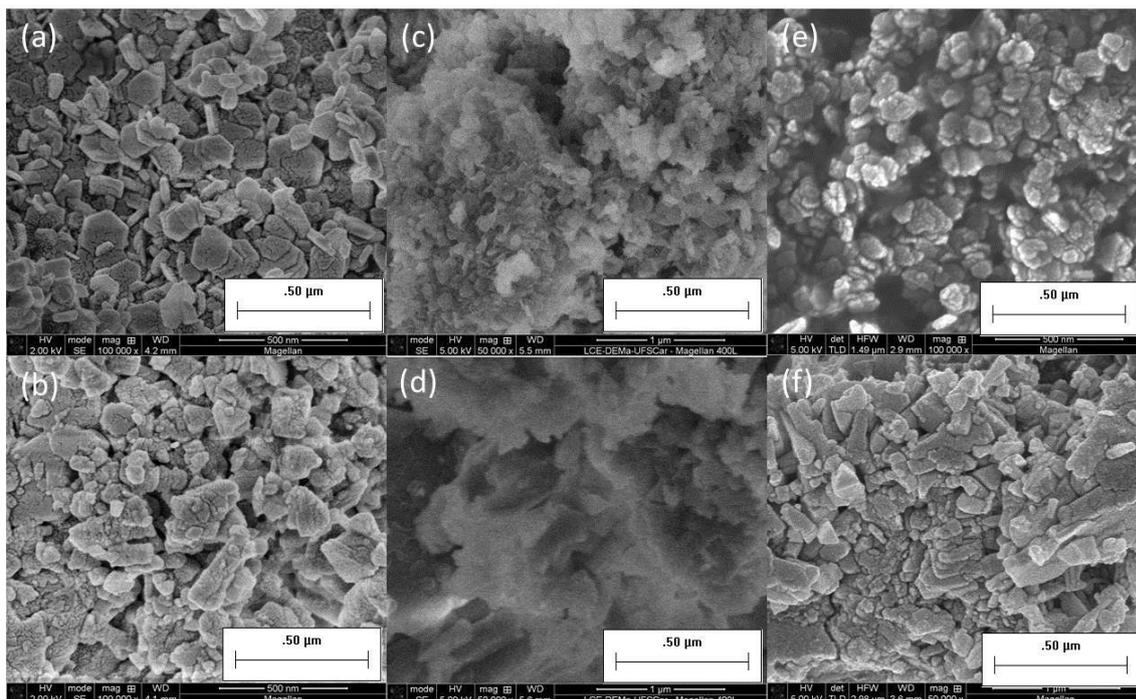


Figura 4.43 Micrografia de MEV para: a) MgO cáustico, b) MgO sínter, c) MgO cáustico com CaF_2 , d) MgO sínter com CaF_2 , e) MgO cáustico com MgF_2 e f) MgO sínter com MgF_2

4.4.4. Resultados de TG e DTG

As Figuras 4.44 e 4.45 mostram os resultados de TG/DTG para o MgO cáustico e MgO sínter na presença de CaF_2 e MgF_2 , respectivamente.

Os resultados de termogravimetria das composições MgO/ H_2O e da magnésia em CaF_2 e MgF_2 indicaram que quanto maior a área superficial acelera a reatividade, conseqüentemente, maior formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A perda de massa durante o aquecimento, ou seja, a decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado ocorre na mesma faixa de temperatura (acima de 350°C), independente do tipo de MgO, apenas com pequenos deslocamentos.

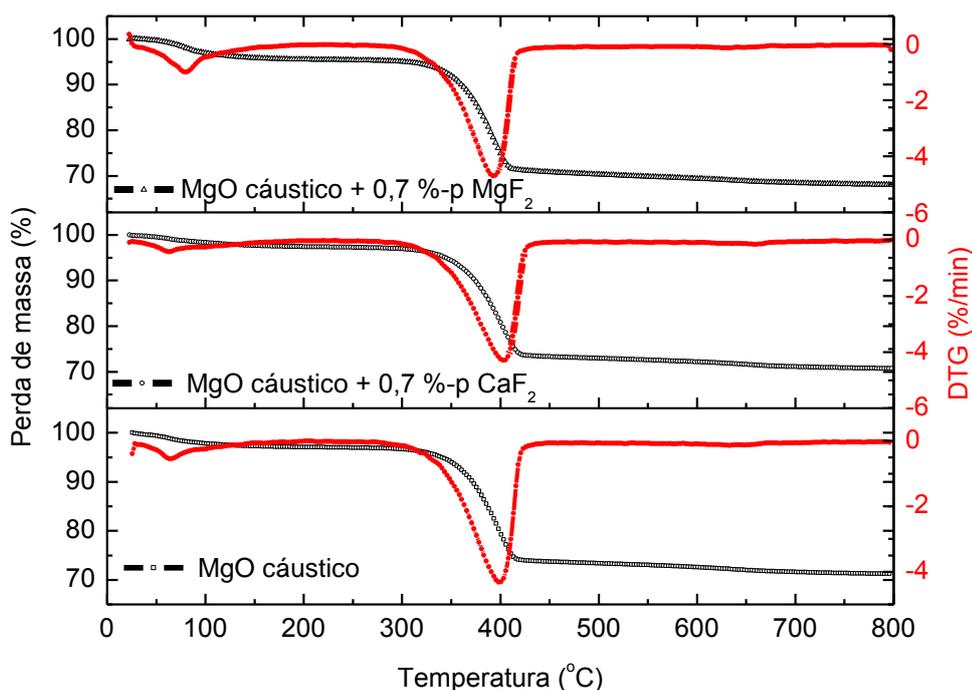


Figura 4.44 Resultados de TG e DTG do MgO cáustico e na presença de CaF_2 e MgF_2 , a 0,7%-p, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

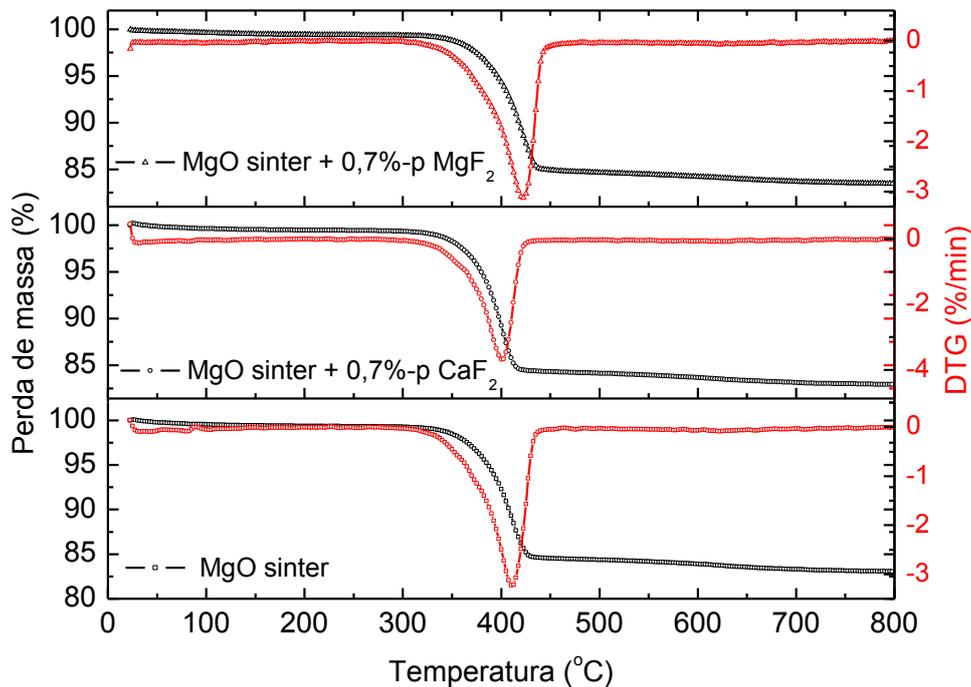


Figura 4.45 Resultados de TG e DTG do MgO sínter e na presença de CaF_2 e MgF_2 , a 0,7%-p, taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Esses resultados mostram que a magnésia cáustica sem aditivo e na presença de CaF_2 e MgF_2 apresentaram, em geral, uma rápida perda de massa, no início do termograma em um único evento, atribuída unicamente a evaporação de água residual das amostras, na temperatura de $97,8\text{ }^\circ\text{C}$. Outro evento observado, é referente a decomposição térmica da brucita, na temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$, para o cáustico sem aditivo e na presença do CaF_2 . No entanto para o MgF_2 o ponto máximo de decomposição ficou por volta de $380\text{ }^\circ\text{C}$. Enquanto que com o sínter na presença do MgF_2 a transformação endotérmica relativa ao processo de decomposição térmica do hidróxido ficou por volta de $430\text{ }^\circ\text{C}$. A perda de massa obtida por termogravimetria está coerente com o grau de hidratação verificado nas Figuras 4.40 e 4.41.

Mesmo diante da evidência do aumento da formação de MgO, é difícil afirmar que a perda de massa observada no ensaio de termogravimetria ocorreu como consequência do processo de hidrólise uma vez que o ensaio é

realizado com um fluxo de ar sintético (80% O₂ e 20% N₂) passando pelo forno. No entanto, em concretos refratários a probabilidade desta reação ocorrer é muito maior, pois a decomposição dos hidratos de cimento e brucita resultam na liberação de vapor de água, que podem ser consumidos na hidrólise do MgF₂ [73].

Os valores de perda de massa para os aditivos são mostrados na Tabela 4.6. Observa-se que a perda de massa foi menor para a adição de 0,7 %-p MgF₂ em ambas as fontes de magnésia.

Tabela 4.6 Perda de massa para o MgO cáustico e MgO sínter com 0,7 %-p CaF₂ e MgF₂.

Formulação	Perda de massa (%)
MgO cáustico	25,01
MgO cáustico + 0,7 %-p CaF ₂	23,73
MgO cáustico + 0,7 %-p MgF ₂	23,22
MgO Sínter	14,78
MgO Sínter + 0,7 %-p CaF ₂	14,98
MgO Sínter + 0,7 %-p MgF ₂	14,48

4.4.5. Resultados de pH e condutividade iônica.

As Figuras 4.46 a 4.49 mostram os resultados de pH e condutividade iônica em várias temperaturas para o MgO cáustico e para o MgO sínter na presença de 1%-p desses aditivos.

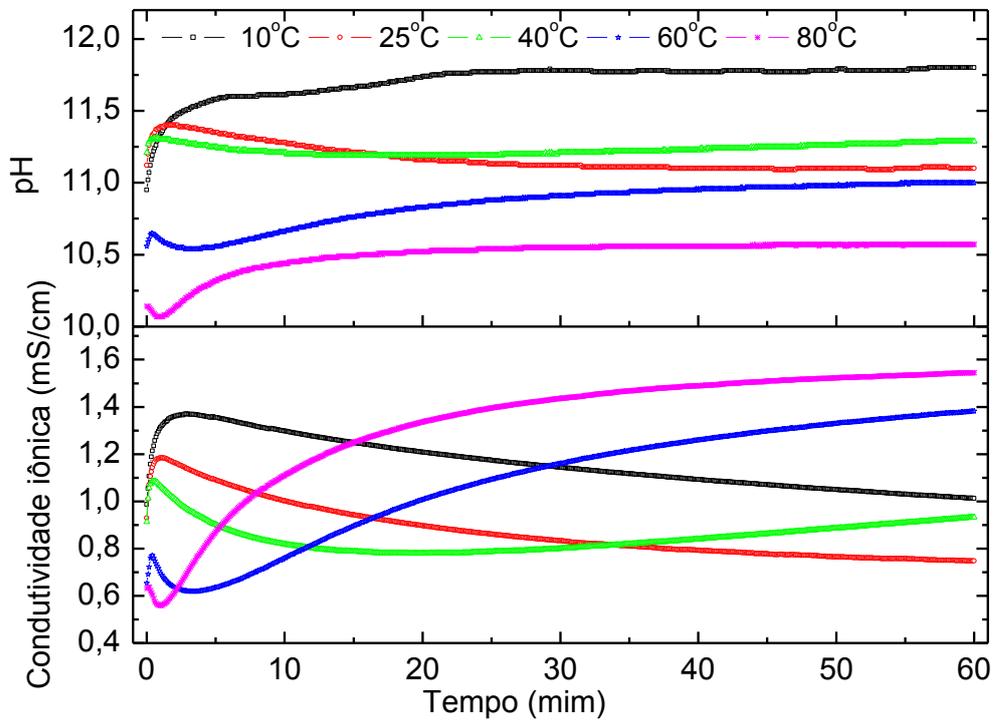


Figura 4.46 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de CaF_2 , em várias temperaturas.

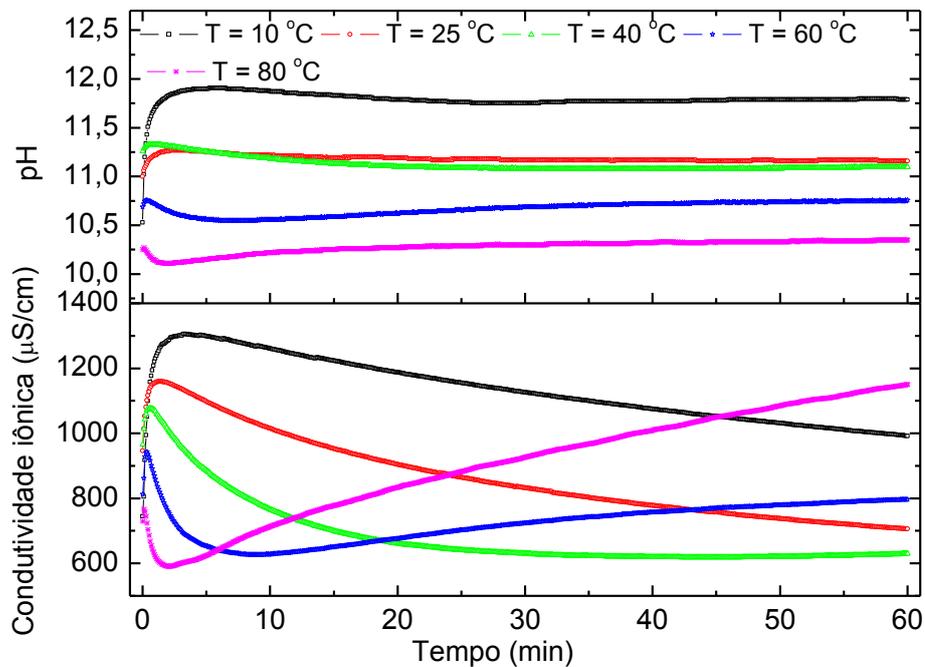


Figura 4.47 pH e condutividade iônica da amostra de MgO cáustico, na presença de 1%-p de MgF_2 , em várias temperaturas.

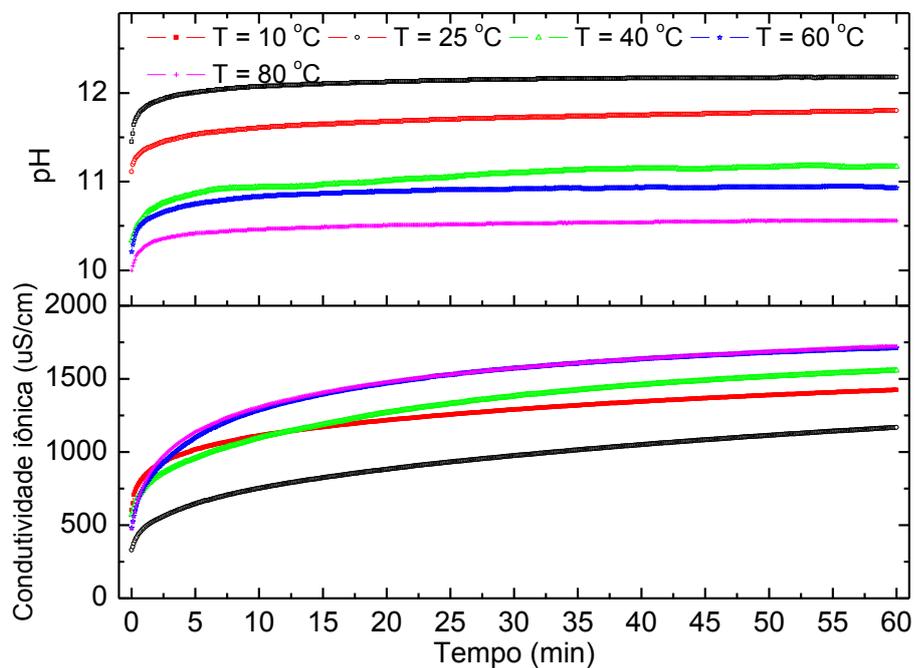


Figura 4.48 pH e condutividade iônica da amostra de MgO síter, na presença de 1%-p.de CaF_2 , em várias temperaturas.

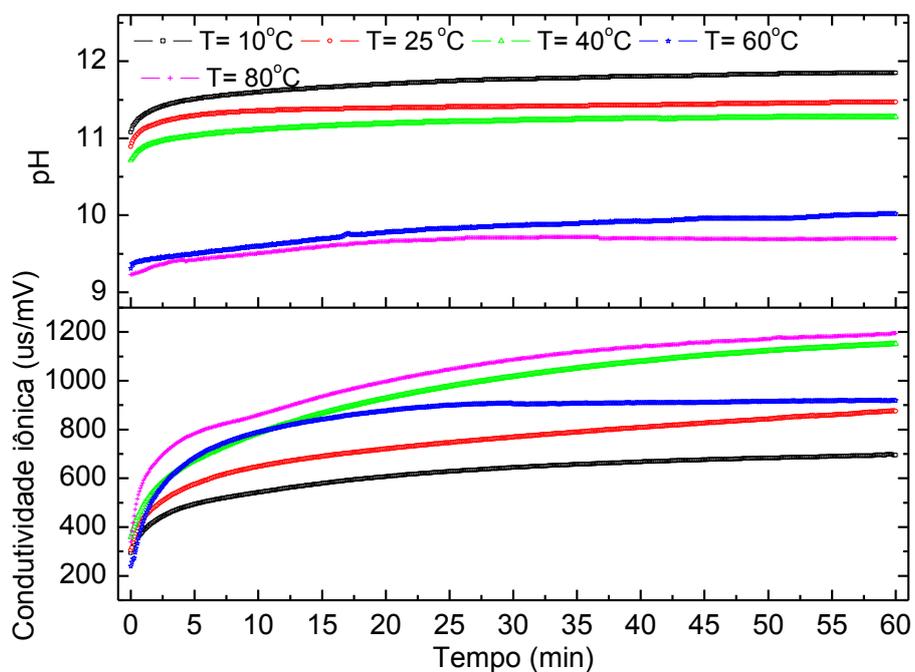


Figura 4.49 pH e condutividade iônica e pH da amostra de MgO síter, na presença de 1%-p de MgF_2 , em várias temperaturas.

Os resultados comparativos de pH e condutividade iônica apresentados nas Fig. 4.46 - 4.49 mostraram uma semelhança de perfil de comportamento com os resultados contendo os aditivos CaCl_2 e MgCl_2 (sais solúveis). Apenas a condutividade para esses aditivos apresentaram maiores valores confirmando que os sais solúveis se comportam como aditivos hidratantes. O pH do MgO sínter na presença do MgF_2 diminuiu para próximo a 9,5 nas temperaturas de 60 e 80 °C. Quanto ao pH analisando a $T= 80$ °C, (Figura 4.48) mostrou que o aditivo CaF_2 é mais alcalino seguido do CaCl_2 , MgCl_2 e MgF_2 , confirmando assim a alcalinidade das espécies com íons Ca^{2+} . Esse comportamento comprova que os sais CaCl_2 e MgCl_2 comportam como aditivos hidratantes, apresentam em geral pH mais baixo, e conseqüentemente, uma maior dissociação dos íons em relação aos sais insolúveis e posterior formação da brucita.

4.4.6. Resultados de difração de raios X contendo sais insolúveis

As Figuras 4.50 e 4.51 apresentam os resultados de difração de raios X para o MgO, na presença de fluoretos para o MgO sínter e para o MgO cáustico, respectivamente. Observam-se picos relacionados ao hidróxido de magnésio de baixa intensidade, compatíveis com os dados de difração, para o sínter, e para o cáustico. A hidratação da magnésia na presença dos sais de CaF_2 e MgF_2 resultou em uma diminuição da intensidade dos picos de difração do hidróxido de magnésio em comparação com o difratograma na presença de água para os dois tipos de MgO. Os percentuais para o MgO cáustico e MgO sínter hidratados e na presença de fluoretos são mostrados nas Tabelas 4.7 e 4.8, assim como os parâmetros de rede.

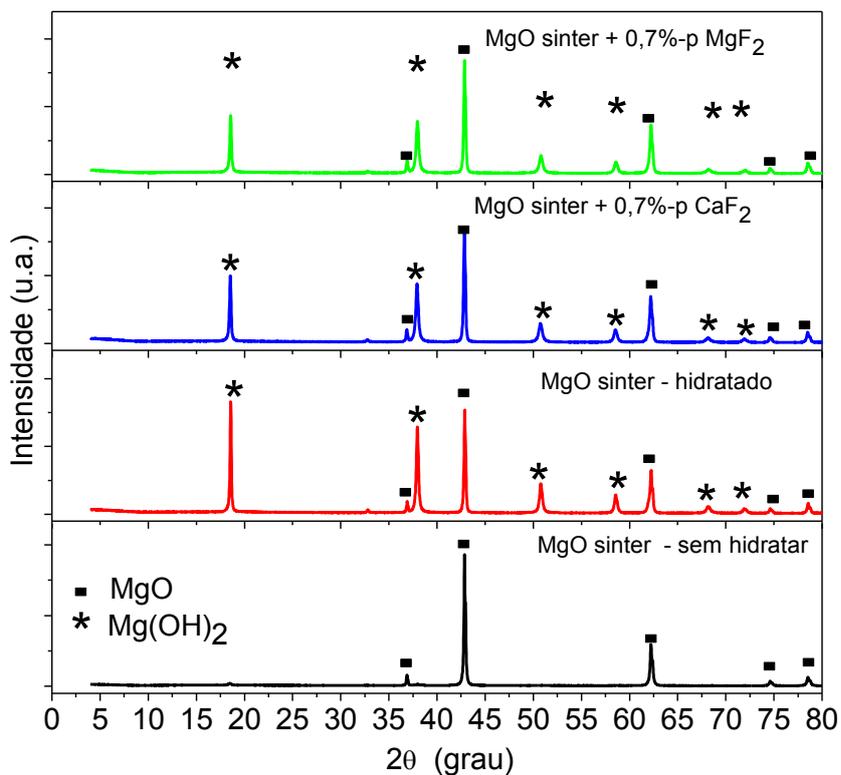


Figura 4.50 Difração de raios X para o MgO sínter na presença de fluoretos.

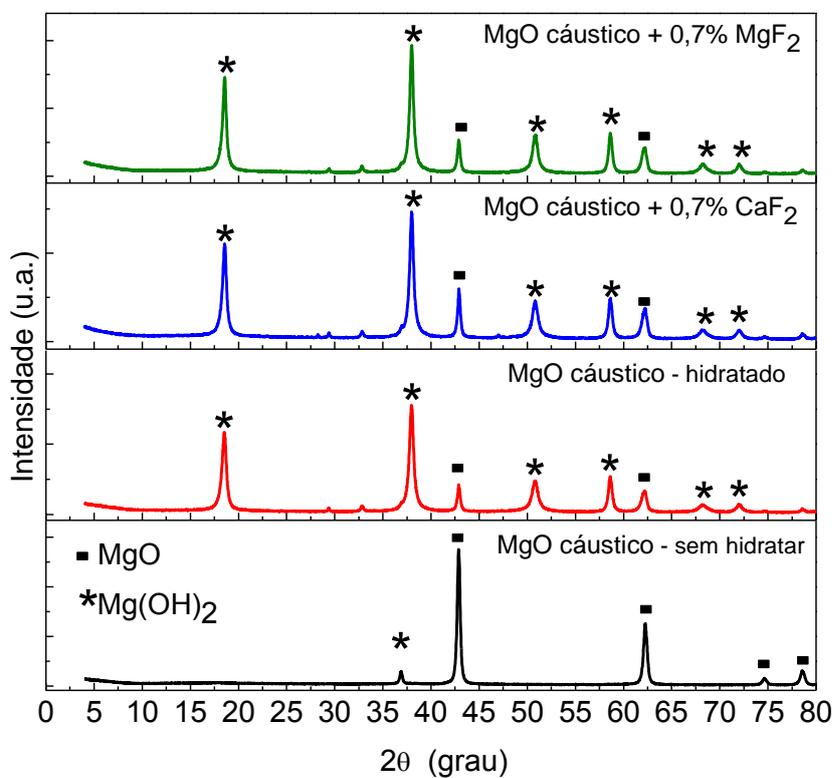


Figura 4.51 Difração de raios X para o MgO cáustico na presença de fluoretos.

Tabela 4.7 Percentual de MgO e Mg(OH)₂, parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de sinter na presença de CaF₂ e MgF₂.

		sinter MgO hid.	CaF ₂	MgF ₂
%p sal		-	0,7	0,7
% MgO		39,51	49,31	51,38
% Mg(OH) ₂		60,49	50,69	48,62
T. cristalito - L (nm)	MgO	236,3	223,9	186,1
	Mg(OH) ₂	72,70	51,4	45,8
Parâmetros de rede	MgO a → (Å)	4,2136	4,2136	4,2138
	Mg(OH) ₂ a → (Å)	3,1479	3,1485	3,1471
	Mg(OH) ₂ c → (Å)	4,7741	4,7749	4,7716

Tabela 4.8 Percentual de MgO e Mg(OH)₂, parâmetros de rede e tamanho de cristalito para as amostras de MgO cáustico na presença de CaF₂ e MgF₂.

		MgO cáustico hid.	CaF ₂	MgF ₂
%p sal		-	0,7	0,7
% MgO		10,48	15,76	12,24
% Mg(OH) ₂		89,52	84,24	87,76
T. cristalito - L (nm)	MgO	39,0	36,1	36,6
	Mg(OH) ₂	18,7	19,7	21,1
Parâmetros de rede	MgO a → (Å)	4,2127	4,2140	4,2149
	Mg(OH) ₂ a → (Å)	3,1458	3,1475	3,1469
	Mg(OH) ₂ c → (Å)	4,7739	4,7747	4,7741

Considerando a reação estequiométrica de hidrólise do MgF₂ na transformação do MgF₂ em MgO e fazendo uma análise dos resultados apresentados do grau de hidratação (Figuras 4.40 e 4.41), observa-se que a diminuição no grau de hidratação dessas formulações estão de acordo com os

resultados de percentual de hidróxido formado, obtidos pela análise de raios X (Tabelas 4.7 e 4.8). Os percentuais previstos de MgO sínter (Tabela 4.7) passaram de 39,51% na amostra hidratada com água para 51,38% na amostra hidratada na presença de 0,7%-p de MgF_2 , assim como registra-se uma redução do percentual de hidróxido formado no MgO sínter de 60,49% para 48,62% quando hidratado na presença de MgF_2 . Já os percentuais previstos para o MgO cáustico (Tabela 4.8), passaram de 10,48% na amostra hidratada com água para 12,24% na amostra hidratada na presença de 0,7%-p de MgF_2 , assim como registra-se uma redução do percentual de hidróxido formado no MgO cáustico de 89,52% para 87,76% quando hidratado na presença de MgF_2 . Sendo assim, os resultados apresentados estão coerentes com a literatura em termos de mecanismos de reação.

4.5. Resultados contendo ácido acético e acetato de magnésio

Como a reação de hidratação da magnésia é uma reação expansiva que pode gerar trincas e comprometer o desempenho dos materiais, técnicas anti-hidratação [81,82] podem reduzir os danos decorrentes dessa hidratação, no entanto, até o momento não foi totalmente solucionado esses efeitos. Nesse sentido, utilizou-se o ácido acético e o acetato de magnésio como agente modificador do pH do meio e da cinética de MgO, pois é sabido que o produto da hidratação da magnésia, que são partículas de $Mg(OH)_2$, e dependendo do aditivo, da temperatura e do pH pode apresentar diferentes morfologias na forma de placas, bastões, agulhas e lamelas e outras formas [80] e com essas modificações possa apresentar melhorias no produto final.

4.5.1. Resultados de grau de hidratação contendo os aditivos ácido acético e acetato de magnésio.

As Figuras 4.52 e 4.53 mostram os resultados do grau de hidratação do MgO sinter e do MgO cáustico hidratado por 7 dias e 24 horas respectivamente, na presença de acetato de magnésio (MgAc) e ácido acético (HAc).

Com esses resultados foi observado que a partir de 0,1 %-p do teor de aditivo, tanto o acetato de magnésio quanto o ácido acético acelerou a hidratação do MgO. Para os dois aditivos observou-se que entre 0,1 %-p e 0,4 %-p, praticamente não foi verificado aumento significativo da formação da brucita. Entretanto, o efeito de formação da brucita foi mais pronunciado para o ácido, principalmente, na faixa de 0,5 %-p a 0,7 %-p. O aumento da hidratação da magnésia pode ser atribuído ao efeito do íon acetato ou ao próprio ataque do ácido acético formado na reação [50].

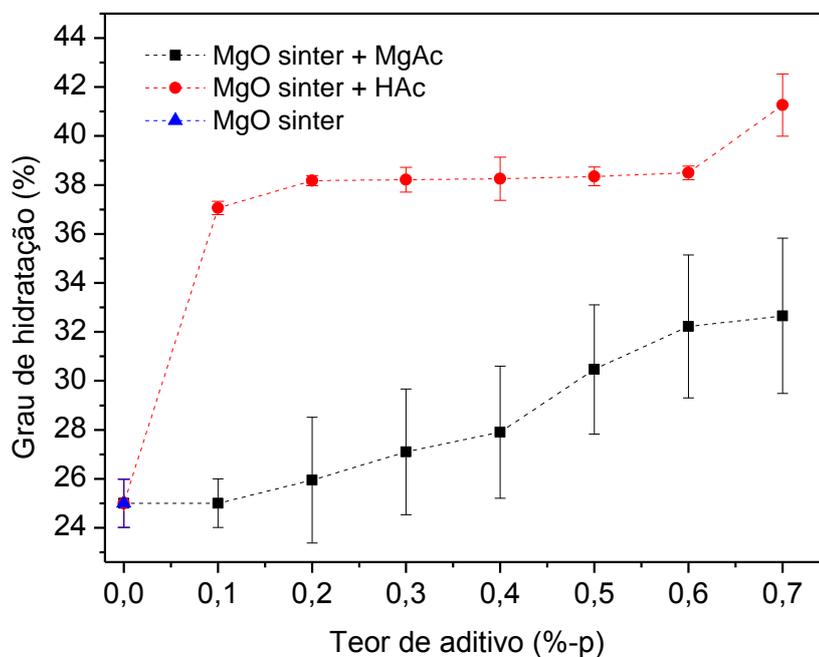


Figura 4.52 Grau de hidratação do MgO sinter na presença de acetato de magnésio ou ácido acético, a 50 °C, umidade relativa de 80 %.

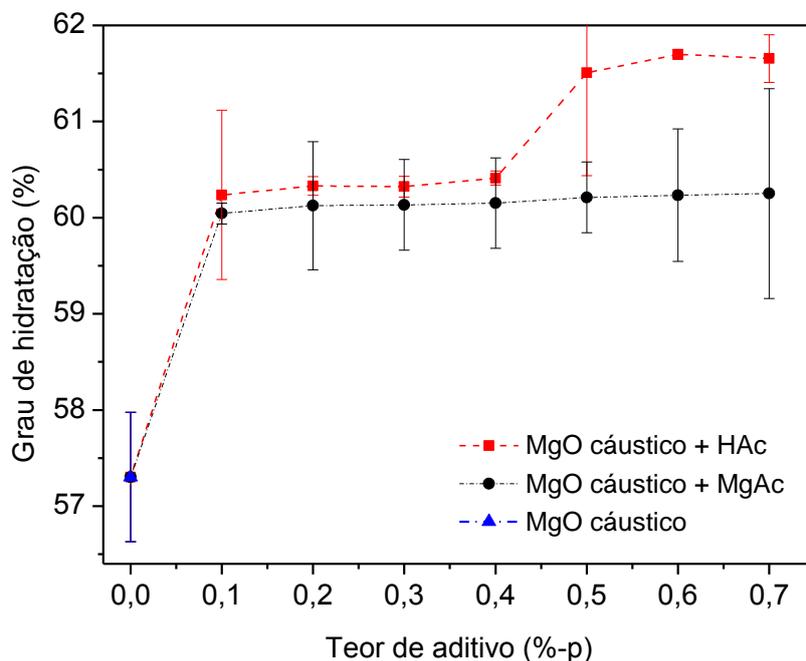


Figura 4.53 Grau de hidratação do MgO cáustico na presença de acetato de magnésio ou ácido acético, a 50 °C, umidade relativa de 80 %.

Esse efeito dos aditivos confere alteração da forma cristalina e aumento da formação de agregados. Isto, possivelmente pode ser atribuído ao poder de complexação do íon acetato. Como o ácido acético ataca diretamente a magnésia complexando os íons Mg^{2+} [50] e a dissociação destes complexos libera os íons na solução, a nucleação do hidróxido de magnésio pode ocorrer tanto na superfície das partículas de MgO quanto no volume da solução supersaturada. Como consequência do uso destes aditivos verifica-se uma hidratação muito rápida e homogênea que resulta numa quantidade maior de núcleos, que apresentam menor crescimento e expansão, ou uma precipitação mais lenta que gera um menor número de núcleos, de maior tamanho, que podem ocasionar maior expansão e gerar danos em uma estrutura bem empacotada [83]. O mecanismo proposto por Phillipou [50] foi descrito no item 2.

O princípio desse mecanismo é a dissociação dos complexos de magnésio que resultaria na liberação de íons CH_3COO^- na solução, que podem substituir as hidroxilas.

4.5.2. Configuração de trincamento das amostras de MgO reagidas com ácido acético e acetato de magnésio após a hidratação.

As Figuras 4.54 e 4.55 mostram a evolução do aspecto físico do MgO cáustico hidratado e sínter sem e com adição de acetato de magnésio e ácido acético, respectivamente.

A comparação da configuração de trincamento das amostras com seu respectivo grau de hidratação apresenta uma pequena melhora na integridade da amostra em relação ao trincamento da amostra de referencia, tendo um aparente aspecto de diminuição do mesmo, mas ainda apresentando trincas por todo o material, principalmente as amostras de MgO sínter com os aditivos. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se os efeitos registrados na literatura para a adição de acetato e ácido acético às suspensões de MgO: i) o aumento de solubilidade do MgO na presença desses aditivos [58] e ii) a diminuição ou aumento da exotermia da reação de hidratação [60]. Isto permite que o produto de hidratação do MgO, embora formado em maior quantidade, seja acomodado de forma mais eficiente na porosidade da estrutura, reduzindo o dano por trincamento (Figuras 4.54 e 4.55). Ainda registro em outra literatura [73], na qual utilizou a incorporação de teores de 0,1%-p e 0,2%-p de ácido acético glacial aos concretos e mostrou o aumento da hidratação da magnésia e indicou uma melhoria no desempenho destes durante a cura, mas durante a secagem foram verificados problemas como trincamento e a explosão. Do ponto de vista para aplicações em refratários, isto é importante, pois, o material pode até expandir, no entanto não pode trincar.

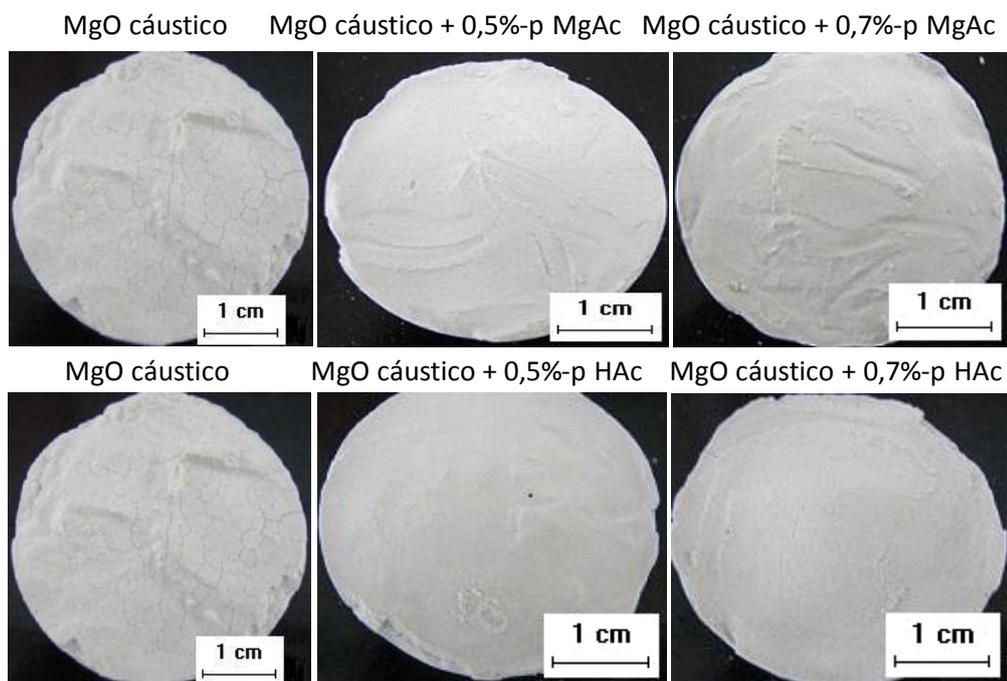


Figura 4.54 Evolução macroestrutural do MgO cáustico hidratado e com adição de acetato de magnésio e ácido acético, durante 24 horas, a 50 °C, umidade relativa de 80%.

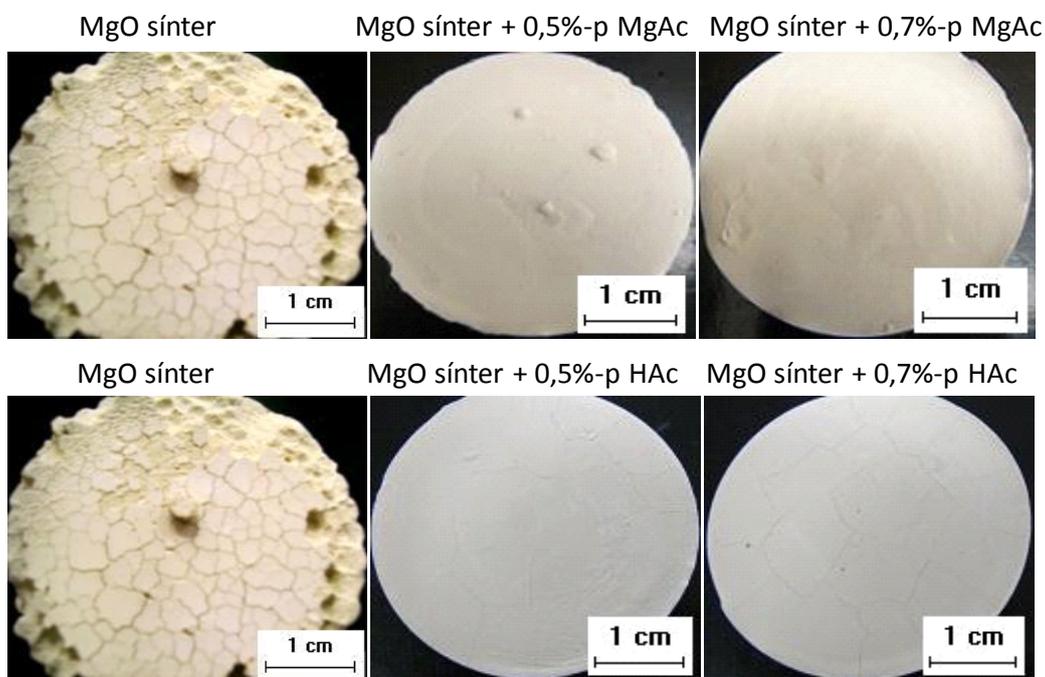


Figura 4.55 Evolução macroestrutural do MgO sinter hidratado e com adição de acetato de magnésio ou ácido acético, durante 7 dias, a 50 °C, umidade relativa de 80%.

4.5.3. Resistência mecânica à compressão uniaxial

A Figura 4.56 mostra a resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente em função do teor de aditivos para as formulações de MgO sínter na presença de ácido acético e acetato de magnésio. Observa-se para o ácido acético um aumento da resistência mecânica com a adição de até 0,3%-p do aditivo e para adições acima de 0,3%-p observou-se a diminuição. Já a porosidade aparente, foi observada uma diminuição para adições até 0,3%-p do aditivo e para teores acima foi observado que praticamente a adição dos aditivos não alterou os resultados da porosidade aparente. A diminuição da resistência mecânica à compressão a partir da adição de 0,3%-p do ácido acético sem haver alterações significativas na porosidade aparente pode estar ligado ao enfraquecimento da estrutura dessas formulações o que pode ser comprovado pela configuração de trincamento apresentados para essas amostras e mostrados na Figura 4.55.

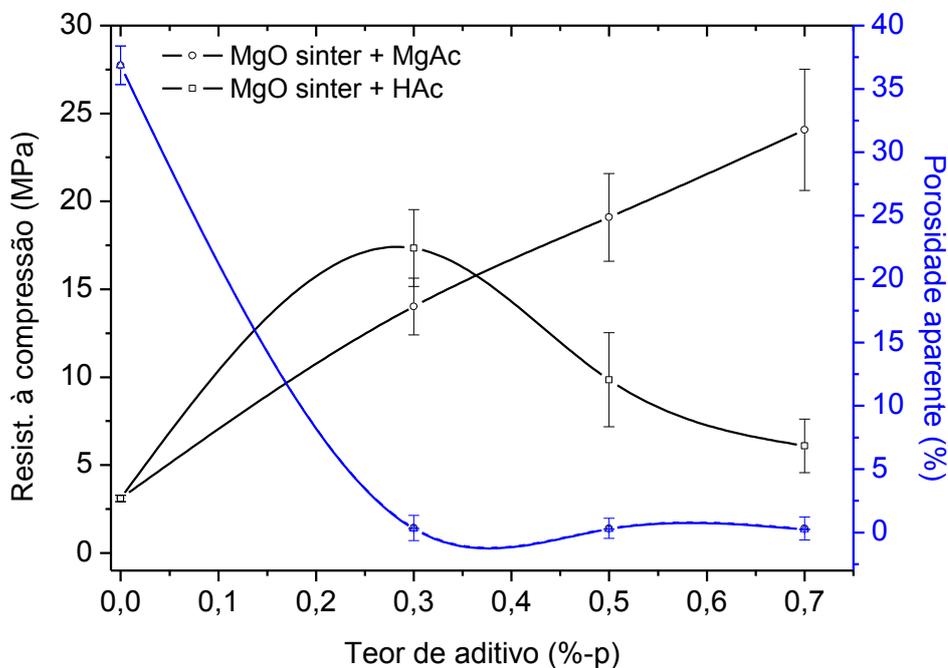


Figura 4.56 Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente das formulações de MgO sínter com aditivos MgAc e HAc.

Já para o acetato de magnésio, foi observado que a resistência mecânica aumentou com o aumento do teor de aditivo e a porosidade diminuiu para adições até 0,3%-p do aditivo e para teores acima deste, não foi observado variações significativas na porosidade. Ficou evidenciado, que para teores de acetato de magnésio acima de 0,3%-p o aumento da resistência mecânica a compressão não está relacionado com a diminuição da porosidade e sim com o enrijecimento da estrutura. Isto também pode ser evidenciado pelas imagens do perfil das amostras mostradas nas macrografias da Figura 4.55.

4.5.4. Resultados de microscopia eletrônica de varredura - MEV

A magnésia possui uma estrutura de camadas aniônicas de O^{2-} arranjadas de acordo com o empacotamento do tipo ABC na direção [111] da célula unitária cúbica, enquanto o hidróxido de magnésio possui uma estrutura de camadas de íons OH^- com empilhamento do tipo AB na direção [0 01] da célula unitária hexagonal. No processo de hidratação da magnésia a estrutura cúbica do MgO é transformada na estrutura hexagonal do $Mg(OH)_2$ e neste rearranjo, a direção [111] da célula unitária cúbica é alterada para a direção [001] da célula unitária hexagonal [84]. Levando em consideração a capacidade dos grupos acetatos formarem complexos, a substituição de íons hidroxila pelo íon acetato pode ocorrer durante a hidratação do MgO. No entanto, levando em consideração o raio do íon acetato (CH_3COO^-) em relação ao do íon OH^- que é cerca de três vezes maior que o raio do OH^- [84], a substituição de um íon hidroxila no plano (001) pelo acetato dificultaria o crescimento do cristal de hidróxido nessa direção, pois as camadas de $Mg(OH)_2$ são unidas por ligações de hidrogênio. Conseqüentemente, o crescimento dos cristais pode ocorrer preferencialmente em direções perpendiculares a direção [001], resultando em alterações na morfologia.

A Figura 4.57 apresenta as micrografias do MgO cáustico sem hidratação e após a hidratação com água ou com o acetato de magnésio ou ácido acético. Como a magnésia cáustica é obtida em temperaturas relativamente baixas (800-1000°C), conseqüentemente possui menor tamanho de cristais e uma estrutura relativamente porosa (Figura 4.57a). Para as amostras hidratadas em água e sem aditivos (Figura 4.57b), são formados cristais regulares de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de forma hexagonal e disposto na superfície da matriz devido a sua maior área superficial. Entretanto, na presença de 0,7 %-p de acetato de magnésio (Figura 4.57c) e ácido acético (Figura 4.57d), após o período de hidratação ocorre a etapa de dissolução, seguida de precipitação. Os cristais de hidróxido formados não permanecem todos na superfície da magnésia, mas sim no meio da solução em forma de pequenas placas desordenadas. Dessa forma, devido à maior mobilidade dos íons Mg^{2+} e OH^- cristais maiores podem ser formados e um arranjo do tipo CdI_2 com sucessivas camadas de íons Mg^{2+} hexagonais e camadas de íons OH^- são empilhadas uma após a outra, formando o octaedro $\text{Mg}(\text{OH})_6$.

Devido à taxa de crescimento anisotrópica da estrutura cristalina hexagonal, a menor taxa de crescimento na direção perpendicular ao plano basal [001] da estrutura do empacotamento compacto favorece a cristalização do composto na forma de plaquetas [69]. Porém, quando a taxa de crescimento do cristal é muito baixa, a sua forma é determinada apenas pela termodinâmica, ou seja, as faces dos cristais corresponderão ao menor poliedro convexo, de forma que a formação de energia livre de Gibbs seja a mínima [85]. Entretanto, na maioria dos casos, o hábito de crescimento do cristal é determinado por aspectos cinéticos e a morfologia resultante é determinada pela taxa de crescimento relativa de cada uma das faces.

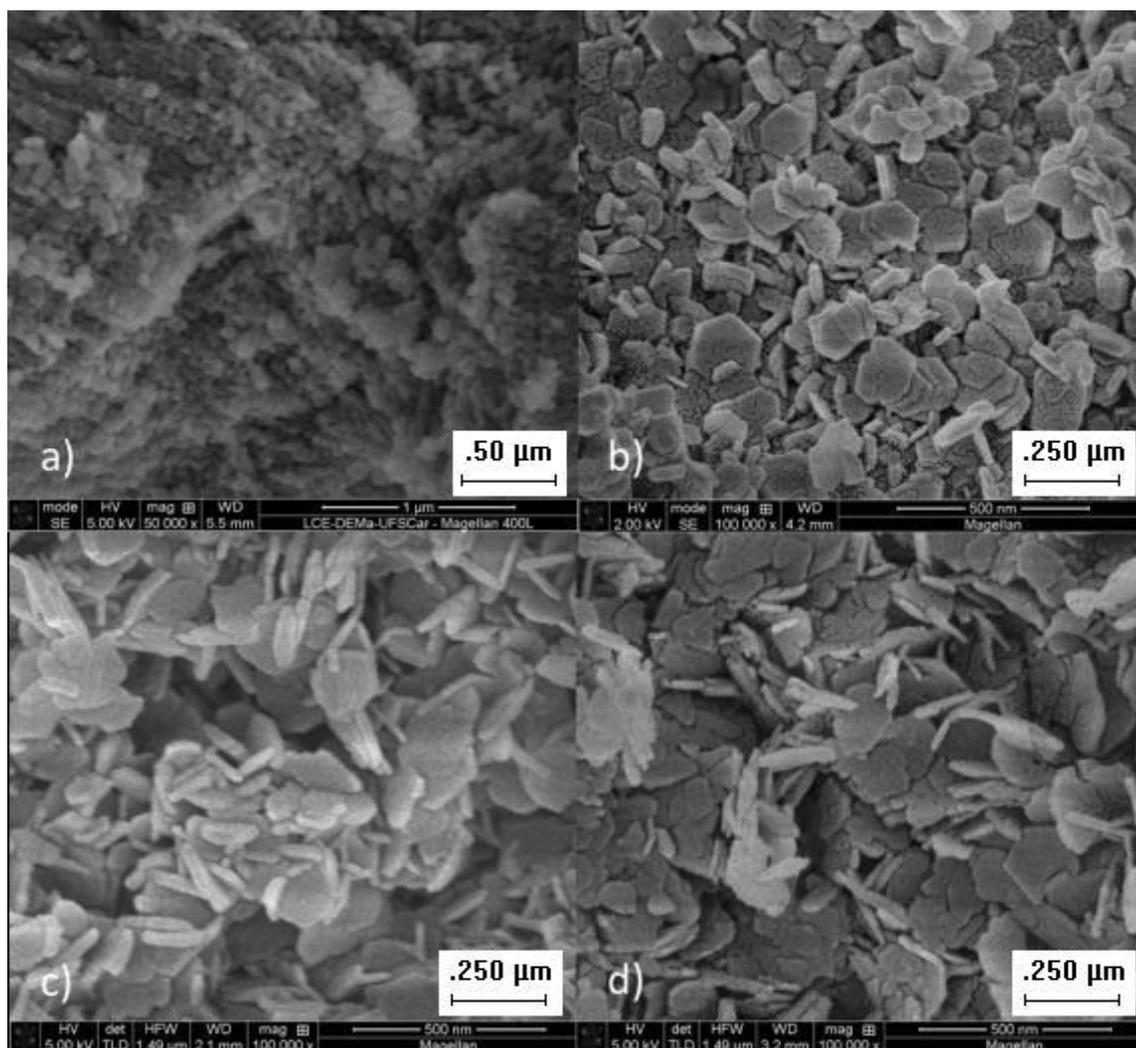


Figura 4.57 Microscopia eletrônica de varredura das partículas de MgO cáustico: (a) sem hidratar (b) hidratado em água, (c) após a hidratação com solução 0,7%-p de acetato de magnésio e (d) após a hidratação com 0,7%-p de ácido acético.

Adicionalmente, os efeitos cinéticos podem ser influenciados por vários fatores como a temperatura, supersaturação, condições de mistura, presença de impurezas e o tipo de solvente. No caso de impurezas ou de solventes a adsorção ou interação das moléculas com a superfície do cristal pode dificultar a difusão do soluto para determinadas faces, que pode reduzir a taxa de crescimento em direções cristalográficas específicas. Na presença desses dois aditivos (MgAc e HAc) em que o pH está na faixa de 10 a 10,5, verificou-se

também uma pequena alteração na morfologia, na temperatura de 25°C com formação de plaquetas com contornos irregulares e semelhantes a uma estrutura do tipo “sand rose”, (Figura 4.57d) resultante do intercrescimento de núcleos pré-aglomerados, semelhante ao observado no trabalho de Henrist [86]. Observa-se também na presença do ácido acético a formação de uma estrutura aberta e mais côncava quando comparada com a estrutura na presença do acetato de magnésio. Estudos da síntese de $Mg(OH)_2$ usando solução de nitrato de magnésio hexahidratado com acetato de sódio indicou que a adsorção preferencial dos íons CH_3COO^- no plano (001) da brucita resultou na formação de uma estrutura mais aberta, apresentando forma de “flores” [87]. Souza [73], no intuito de confirmar a mudança de morfologia do $Mg(OH)_2$ causada pela presença de ácido acético foram preparadas partículas de brucita a partir de uma suspensão aquosa de 0,2 mol/L, o qual observou a formação de partículas de hidróxido de magnésio compostas por finas camadas, aparentemente muito flexíveis, conferindo assim a ausência de trincas e o aumento do módulo elástico. O autor atribuiu essa melhoria decorrente da formação mais rápida de brucita associada a uma estrutura mais resiliente, capaz de inibir o desenvolvimento de tensões, uma vez que o método de preparação adotado acelera a formação da brucita. Método esse diferente do adotado neste estudo.

Conforme é mostrado nas Figuras 4.57c e 4.57d, percebeu-se que tanto o acetato de magnésio quanto o ácido acético aceleram a hidratação da magnésia cáustica, influencia a morfologia e a distribuição das partículas de hidróxido formado.

4.5.5. Resultados de condutividade iônica e potencial zeta na presença de ácido acético ou acetato de magnésio.

A eficiência da estabilização dependerá da força iônica do meio que influenciará o grau de dissociação do MgO em função do tempo. Na Figura

4.58 são mostrados os resultados de condutividade iônica e de potencial zeta em função do tempo para as suspensões de MgO cáustico sem e com a adição de 0,7%-p de aditivos.

A Figura 4.58a sugere que na presença da água, há o início da dissolução, na qual ocorre a aproximação dos íons OH^- e a dissolução da magnésia em Mg^{2+} e OH^- . Essa etapa leva a uma diminuição no potencial zeta (Figura 4.58b) das partículas devido à neutralização das cargas superficiais. Na presença dos aditivos. É observado o aumento do potencial zeta inicial da magnésia quando adicionado 0,7 %-p desses aditivos, sendo que esse aumento foi mais pronunciado para o ácido acético. A adição do ácido acético aumenta a concentração de íons positivos, preferencialmente, na superfície da magnésia, elevando o potencial zeta (Figura 4.58b).

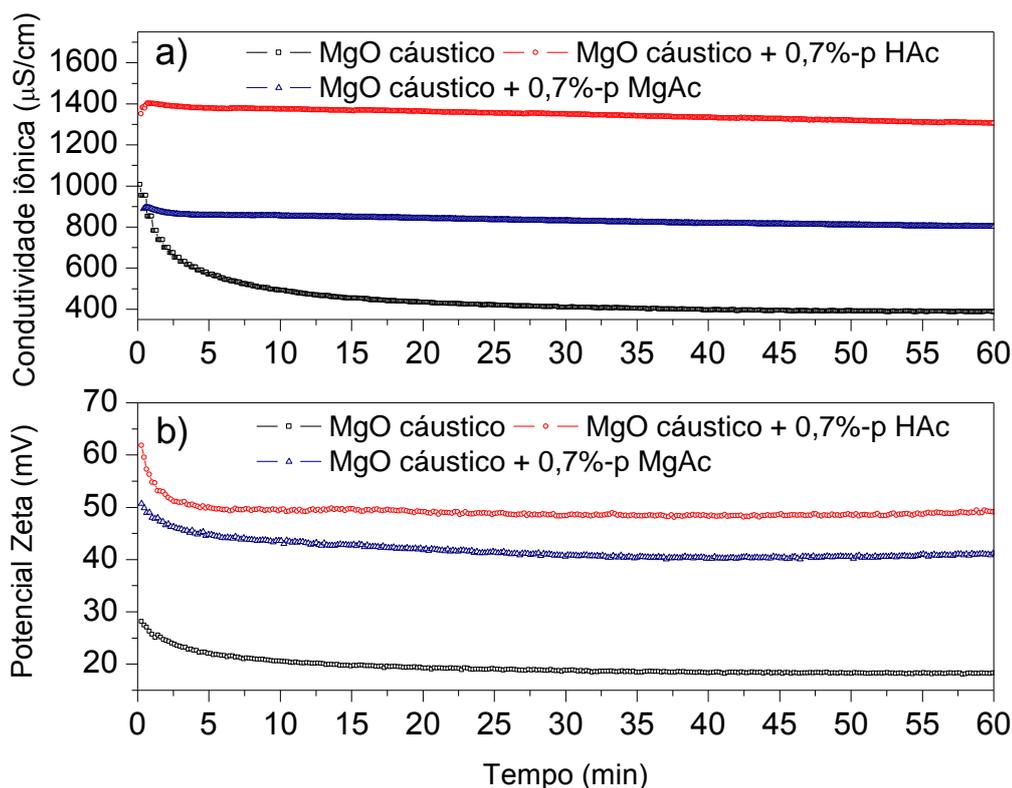


Figura 4.58 Condutividade iônica a) e potencial zeta b), em função do tempo para o MgO cáustico sem e com a adição de 0,7%-p de acetato de magnésio e de ácido acético.

Experimentos utilizando-se medidas de potencial zeta indicaram que abaixo do ponto isoelétrico os íons Mg^{2+} são mais fortemente adsorvidos que os íons OH^- na superfície basal dos cristais de brucita e, conseqüentemente, estes cristais apresentam carga superficial positiva [69]. O pH da solução diminui com o aumento dessas cargas e a tendência de aglomeração é reduzida. A adsorção de moléculas com grupos ionizáveis negativos sobre as partículas do MgO, reduz a mobilidade, diminui a carga elétrica de superfície do MgO (positiva) e, conseqüentemente, diminui o potencial zeta e assim a fluidez do meio.

Ainda na Figura 4.58a, pode-se observar o aumento da condutividade no instante inicial em que a magnésia entra em contato com o aditivo e a sua diminuição logo em seguida até atingir a sua estabilidade. Com o ácido acético, o pico inicial foi mais pronunciado do que com acetato de magnésio, sendo que em ambos a condutividade diminui com o aumento do tempo até atingir a estabilização. Os picos de condutividade iônica estão relacionados com o início da reação de hidratação, ou seja, a dissolução e precipitação dos constituintes. Na dissolução da magnésia ocorre a liberação de íons para o meio ocorrendo assim a estabilização até a saturação do $Mg(OH)_2$.

4.5.6. Dependência do pH e da condutividade iônica com o aumento da temperatura

As Figuras 4.59, 4.60, 4.61 e 4.62 mostram os resultados de medida de pH e condutividade iônica em função do tempo das suspensões aquosas de magnésia cáustica na presença de ácido acético e acetato de magnésio, para diferentes temperaturas. Pode-se observar que inicialmente ocorre um aumento da condutividade (em relação à condutividade da água pura), associado à liberação de íons hidroxila (OH^-) e Mg^{2+} na suspensão. Em seguida, a condutividade diminui, devido à precipitação do hidróxido e à conseqüente remoção de íons da suspensão. Após a precipitação os

resultados sugerem uma nova dissolução a altas temperaturas, indicando que se pode sugerir que a reação de hidratação ocorre em dois ou três estágios dependendo da temperatura: dissolução, precipitação a baixas temperaturas e dissolução, precipitação e dissolução a altas temperaturas, como observado com os outros aditivos estudados. No entanto, para estes dois aditivos os gráficos das Figuras 4.59 e 4.60 referente ao MgO cáustico mostram que o início da dissolução que corresponde ao aumento da condutividade, esta foi maior com o aumento da temperatura, evidenciando que mais espécies iônicas estão presentes na suspensão. Consequentemente ocorreu também uma diminuição no pH da suspensão.

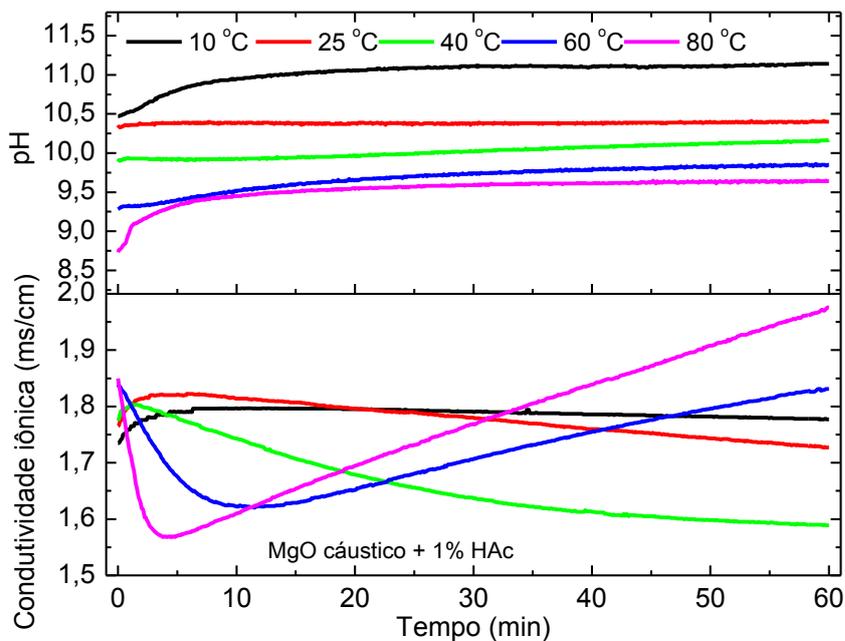


Figura 4.59 . pH e condutividade iônica de amostra de MgO cáustico na presença de ácido acético, em diferentes temperaturas.

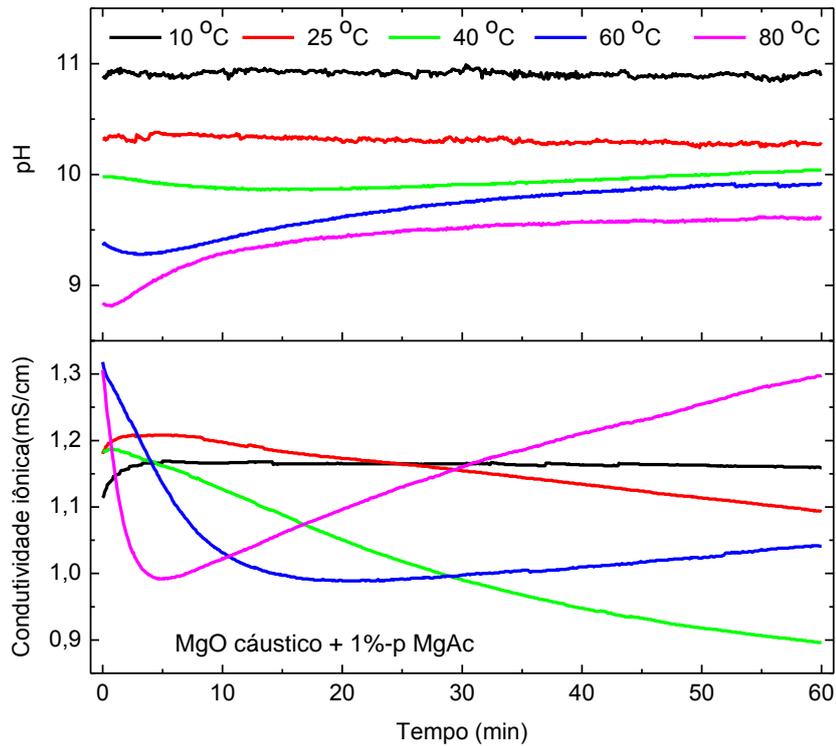


Figura 4.60 pH e condutividade iônica de amostra de MgO cáustico na presença de acetato de magnésio, em diferentes temperaturas.

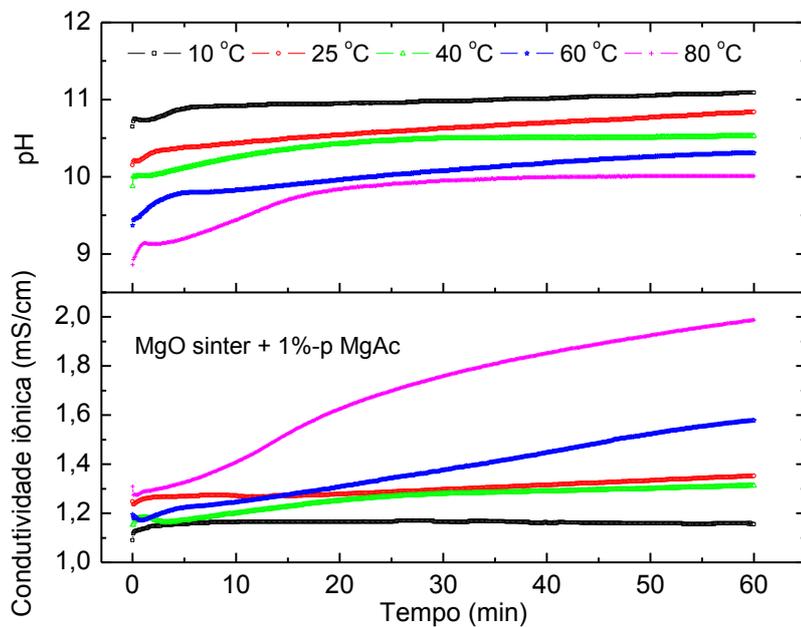


Figura 4.61 pH e Condutividade iônica de amostra de sínter na presença de acetato de magnésio, em diferentes temperaturas.

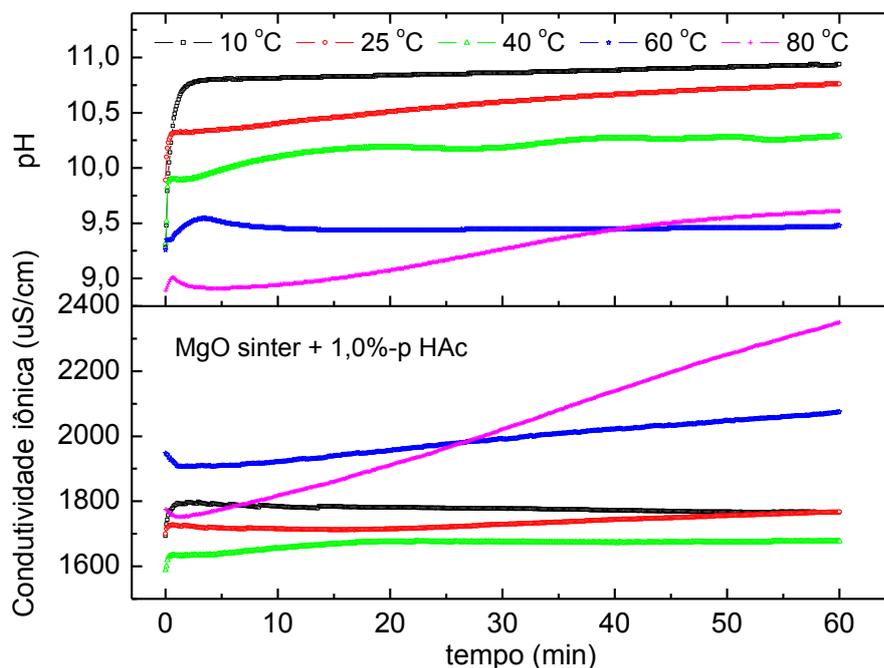


Figura 4.62 pH e condutividade iônica de amostra de sinter na presença de ácido acético, em diferentes temperaturas.

Esses resultados mostraram que tanto o primeiro estágio, de dissolução, como o segundo estágio, de precipitação, correspondentes ao aumento e a diminuição da condutividade respectivamente, podem ser fortemente influenciados pela temperatura. Em temperaturas mais baixas, os dois processos ocorrem mais lentamente e vice-versa.

Outra observação importante é a velocidade com que cada etapa ocorre separadamente. Para uma determinada temperatura, por exemplo, 60 °C, a dissolução (aumento da condutividade) ocorre nos primeiros 5 minutos, ou seja, logo após o contato da magnésia com a água. Já a segunda etapa (precipitação que está relacionada a diminuição da condutividade) ocorre ao longo dos 10 aos 20 minutos e, em seguida verifica-se a um pequeno aumento da condutividade sugerindo assim uma nova dissolução. Isso pode ser verificado para as temperaturas de 60 e 80 °C. O aumento da temperatura contribui para aumentar o número de defeitos e assim a condutividade iônica.

As Figuras 4.59 - 4.62 também mostram a variação do pH com o tempo na solução de hidratação da magnésia cáustica e sinter na presença do

acetato de magnésio em temperaturas distintas. Foi observado uma diminuição no pH da solução, quando a temperatura de hidratação foi aumentada. O avançado do grau de hidratação quando a reação é realizada com agentes hidratantes ácidos promove altas concentrações de H^+ na solução, aumentando a solubilidade do MgO.

4.5.7. Resultados de TG e DTG.

Os resultados de TG e DTG para as amostras de MgO hidratado com água e na presença de 0,7%-p de acetato de magnésio e ácido acético são mostrados nas Figuras 4.63 e 4.64.

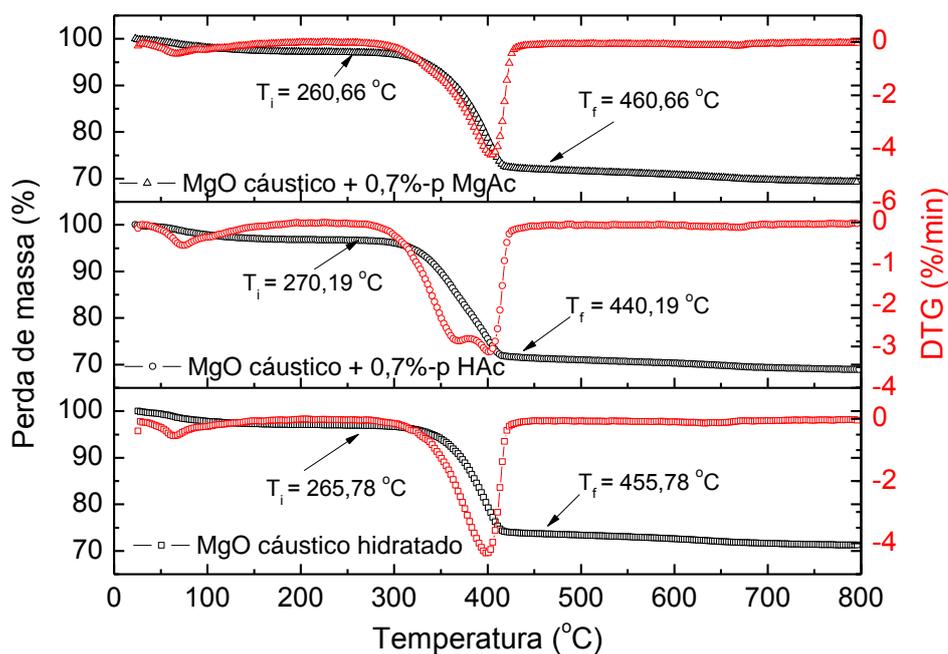


Figura 4.63 Resultados de TG e DTG do MgO caustico hidratado e do MgO caustico com 0,7 %-p de acetato de magnésio e de ácido acético, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

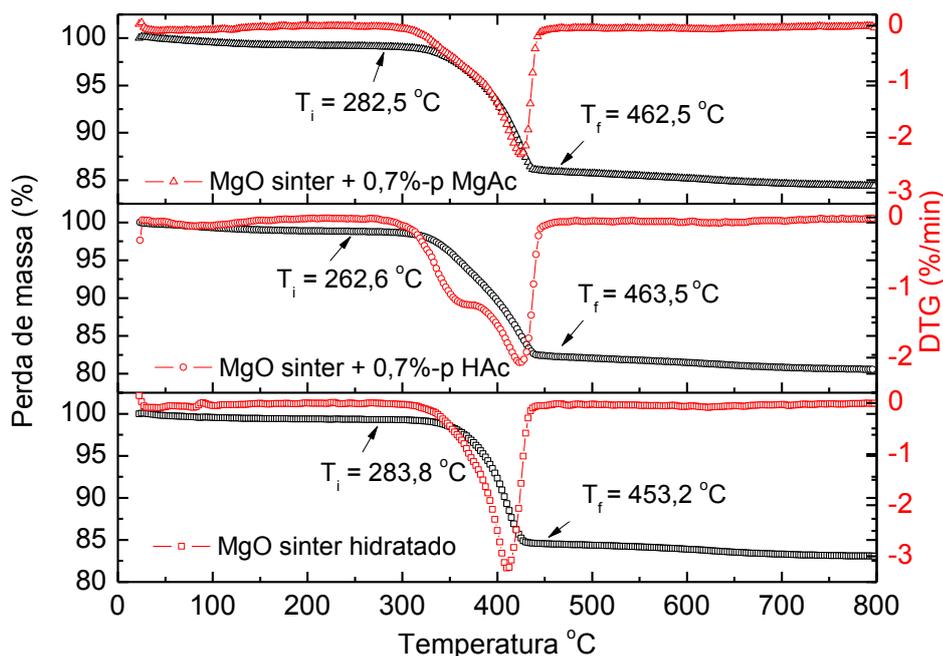


Figura 4.64 Resultados de TG e DTG do MgO sínter hidratado e do MgO sínter com 0,7 %-p de acetato de magnésio e de ácido acético, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A magnésia cáustica sem aditivo e na presença de acetato de magnésio ou ácido acético apresentaram, em geral, uma rápida perda de massa, no início do aquecimento em um único evento, atribuída unicamente a evaporação de água residual das amostras, na temperatura de 97,8 °C. Outro evento observado, é referente a decomposição térmica da brucita. A perda de massa calculada nos intervalos de temperaturas de 265 a 455 °C para MgO hidratado com água foi de 51,63% e para o acetato de magnésio de 56,23 %, no intervalo de 260 a 460 °C. Com a adição do ácido acético, o MgO apresentou perda em três transições endotérmicas. A primeira, logo no início do experimento próximo a 90 °C, atribuída a evaporação de água residual. A segunda transição endotérmica, em torno de 360 °C, relativa à decomposição térmica do acetato [88,89] que somente foi perceptível pela curva de DTG. Com o aditivo acetato de magnésio esse evento não foi observado. A terceira transição endotérmica é relativa ao processo de decomposição térmica do hidróxido entre as temperaturas de 270 a 440 °C, com pico endotérmico em

400°C. A perda de massa obtida por termogravimetria está coerente com o grau de hidratação verificado nas Figuras 4.52 e 4.53.

Observa-se ainda um afastamento do pico endotérmico de decomposição da brucita para o MgO sinter (Fig. 4.64) de 410 °C para a referência, 420 °C para o ácido acético e acetato de magnésio.

4.5.8. Resultados de difração de raios X na presença de ácido acético e acetato de magnésio.

As Figuras 4.65 e 4.66 mostram os resultados de difração de raios X para o MgO sem hidratar, hidratado na presença de água e na presença de ácido acético e acetato de magnésio para o MgO sinter e MgO cáustico, respectivamente.

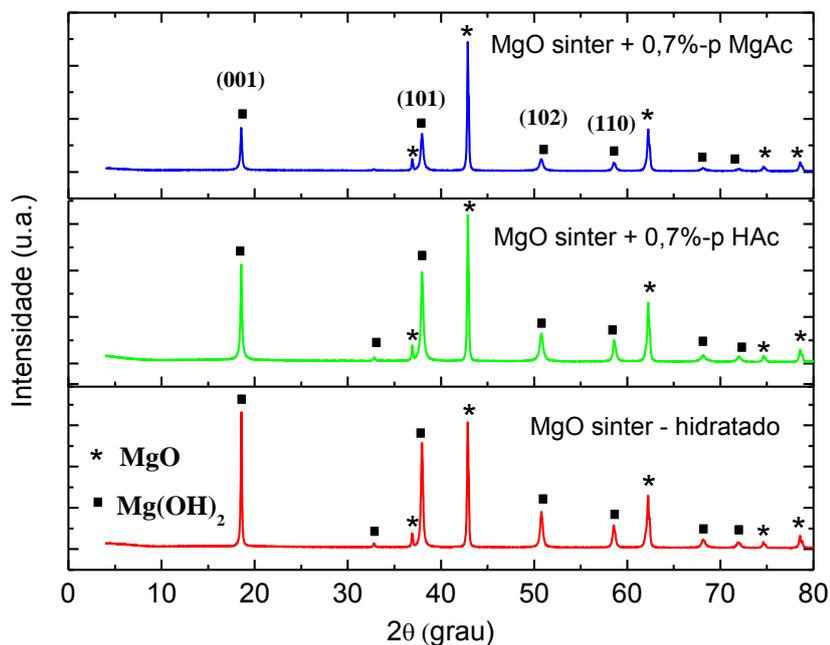


Figura 4.65 Resultados de difração de raios X de MgO sinter hidratado em água e na presença de água e de 0,7%-p de ácido acético e acetato de magnésio.

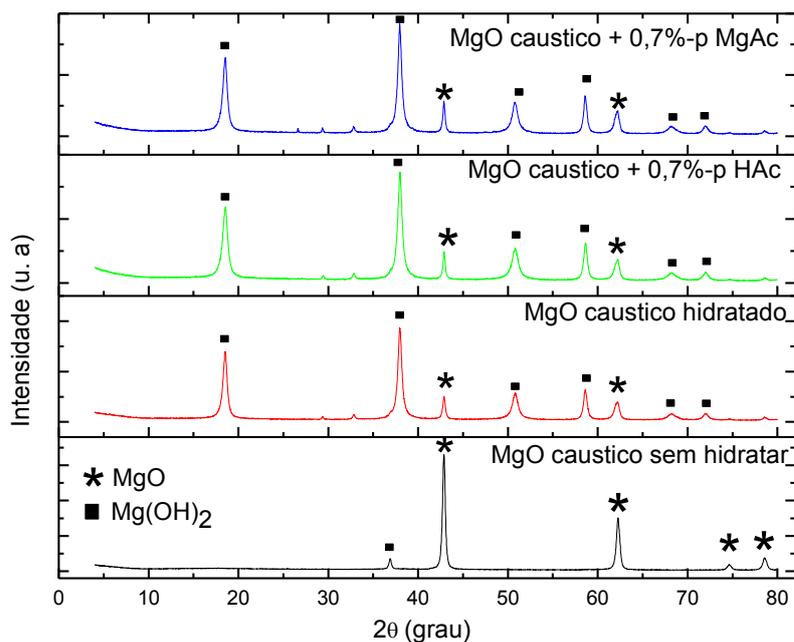


Figura 4.66 Resultados de difração de raios X de MgO sem hidratar e hidratado na presença de água e de 0,7%-p de ácido acético e acetato de magnésio.

Observam-se picos relacionados ao MgO e após a hidratação na presença da água observam-se os picos característicos de cristalinidade do hidróxido de magnésio. Nas amostras de magnésia com a presença de acetato de magnésio e ácido acético observam-se os mesmos picos característicos de difração. O aumento da quantidade de brucita é acompanhado por uma redução na intensidade dos picos de difração do óxido de magnésio. Os percentuais calculados foram: MgO cáustico: $\text{Mg(OH)}_2 = 89,52\%$, com acetato de magnésio: $\text{Mg(OH)}_2 = 89,35\%$ e com ácido acético: $\text{Mg(OH)}_2 = 91,32\%$. O resultado de difração de raios X mostra que o ácido acético foi o que promoveu a maior formação de brucita, corroborando com os resultados apresentados anteriormente. Os parâmetros de rede estão de acordo com dados da literatura [90].

4.5.9. Considerações parciais do estudo com acetato de magnésio e ácido acético

A adição desses aditivos pode afetar tanto a quantidade de hidróxido de magnésio formado quanto a morfologia das partículas. A morfologia depende da fonte de MgO e do pH do meio.

Possivelmente, para a magnésia cáustica os íons CH_3COO^- são adsorvidos nos planos (0001) impedindo o crescimento dos cristais na direção $\langle 001 \rangle$. E conseqüentemente, ocorre a formação de estruturas similares formação de plaquetas com contornos irregulares e semelhantes a uma estrutura do tipo “sand rose”, resultante do intercrescimento de núcleos pré-aglomerados,

Com esses aditivos inibe o trincamento dos materiais durante o processo. A adição de agentes hidratantes pode ser uma rota promissora para o desenvolvimento de um ligante magnesiano.

4.6. Resultados com ácido cítrico e EDTA

O ácido cítrico e o EDTA fazem parte de uma classe de compostos conhecidos como quelantes. Estes são moléculas orgânicas que além de ter afinidade por íons metálicos (como o Mg^{2+}) ainda apresentam dois ou mais grupamentos negativos capazes de formar estruturas que se assemelham a garras. Essa característica dos quelantes, por meio desses grupamentos negativos, permite seu ancoramento na superfície da magnésia carregada positivamente devido à atração eletrostática. Tal efeito deve gerar uma camada protetora impedindo os íons OH^- de se aproximarem do MgO para formar o hidróxido. Com esse propósito foi avaliada a ação desses dois quelantes na hidratação da magnésia verificando se a mesma pode ser evitada ou inibida.

4.6.1. Grau de hidratação na presença de quelantes.

As Figuras 4.67 e 4.68 mostram os resultados de grau de hidratação para o MgO sinter e para o MgO cáustico na presença do EDTA e ácido cítrico.

É sabido que em solução (água + quelante), dois equilíbrios químicos de dissociação estão presentes, o de dissociação da água e o dos quelantes. Este envolve várias constantes de equilíbrio, de acordo com o número de grupos dissociáveis.

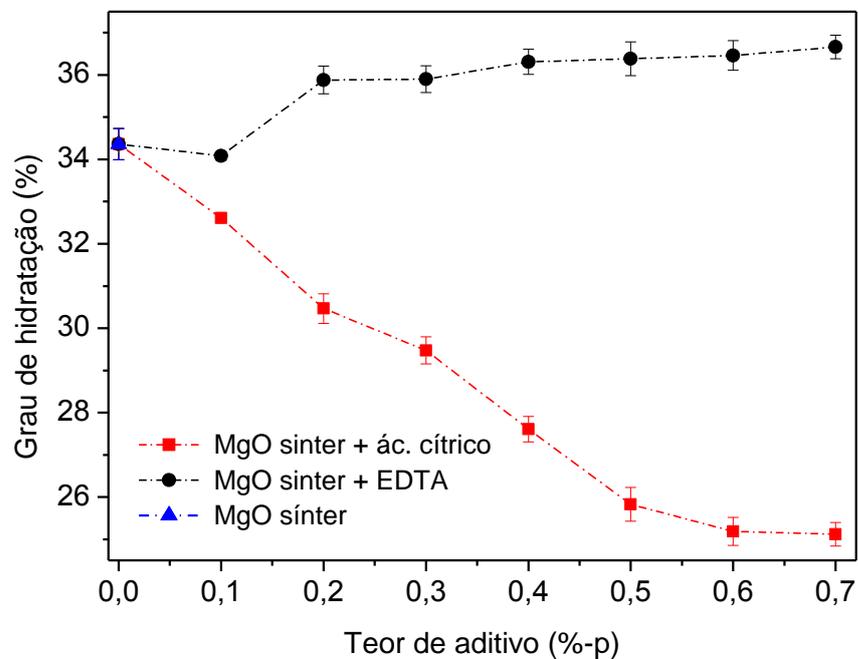


Figura 4.67 Grau de hidratação do MgO sinter na presença de ácido cítrico ou EDTA, a 50 °C e 80% de umidade relativa, t = 7 dias.

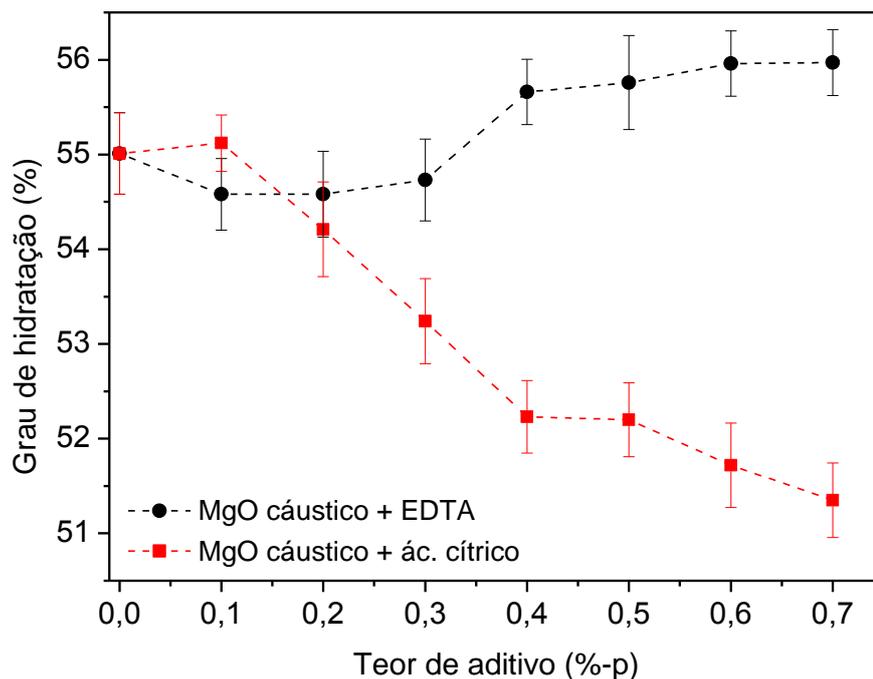


Figura 4.68 Grau de hidratação do MgO cáustico na presença de ácido cítrico ou EDTA, a 50 °C e umidade relativa de 80%, t= 24h.

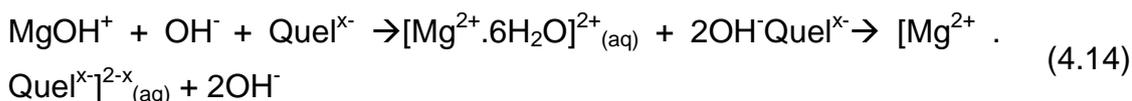
Em pHs básicos, o quelante ácido cítrico perde seus íons H^+ gerando íons citrato³⁻, Cit²⁻ e Cit⁻, os quais serão atraídos para a superfície da magnésia, dificultando o contato da superfície desta com os íons hidroxila (OH^-) do meio aquoso.

Considerando-se esse método de atuação e o mecanismo proposto para a hidratação da magnésia, aditivos que recobrirem melhor a superfície da mesma, seja pela quantidade de grupamentos negativos, ou distribuição deles, devem se mostrar mais eficientes.

Partindo desse princípio, a adição desses quelantes, causará a protonação da superfície do MgO, por íons H^+ provenientes da dissociação destes aditivos ou da dissociação da água. Os íons Mg^{2+} são solubilizados pelas espécies negativas que se aproximam da superfície da magnésia. Na presença desses quelantes duas espécies negativas podem se aproximar da superfície da magnésia: i) os íons OH^- provenientes da água como no caso da hidratação na ausência de aditivos ou ii) os íons Quel^{x-} resultantes da

dissociação dos quelantes na água. Quando ocorre essa aproximação, sugerem-se duas possíveis rotas para a reação [50]:

i) Os íons Quel^{x-} capturam os íons Mg^{2+} que foram dissolvidos pelos OH^- , segundo a equação:



ii) Os íons Quel^{x-} são adsorvidos na superfície da magnésia, conforme a equação:



Dependendo da constante de estabilidade do quelante e da diminuição de energia gerada pela adsorção dos íons Quel^{x-} na superfície das partículas, um ou outro fenômeno prevalecerá. A estabilidade do complexo depende do número de hidrogênios ionizáveis e de sua carga, sendo representada numericamente pela constante de estabilidade (K_{est}) dos complexos gerados entre os íons Mg^{2+} e os quelantes.

A formação e estabilidade dos complexos é dependente das constantes de estabilidade destes Mg-quelantes e Mg-EDTA formados que são: $K_{\text{est}} 4,9 \times 10^8$ e Mg-Cit - $K_{\text{est}} 1,6 \times 10^3$, respectivamente e quanto maior o K_{est} , maior a tendência de formação de complexo.

Observa-se que de acordo com os resultados de grau de hidratação, Figuras 4.67 e 4.68, houve uma efetividade na diminuição do grau de hidratação na presença do ácido cítrico para as duas fontes de MgO (sinter e cáustico) e um pequeno aumento desta para o quelante EDTA.

Para melhor explicar os resultados de grau de hidratação faz-se necessário uma discussão dos resultados de potencial zeta.

4.6.2. Resultados de potencial zeta na presença dos aditivos ácido cítrico e EDTA.

A fim de verificar essa hipótese, a afinidade desses quelantes pela superfície da magnésia foi avaliada por meio de medidas de potencial zeta.

A técnica de potencial zeta é bastante útil para análise da efetividade de adsorção desses quelantes na superfície da magnésia, observando-se a queda no potencial zeta na presença de cada aditivo. No entanto, vale ressaltar que a correspondência entre a redução do potencial zeta e o aumento da adsorção é válida quando a molécula de adsorvente possui grupamentos negativos que interagem diretamente na superfície da partícula [37,50]. Para essa análise são mostradas as Figuras 4.69 a 4.72 onde são mostrados os resultados de potencial zeta do MgO sinter e MgO cáustico na presença de várias concentrações de ácido cítrico e EDTA, respectivamente.

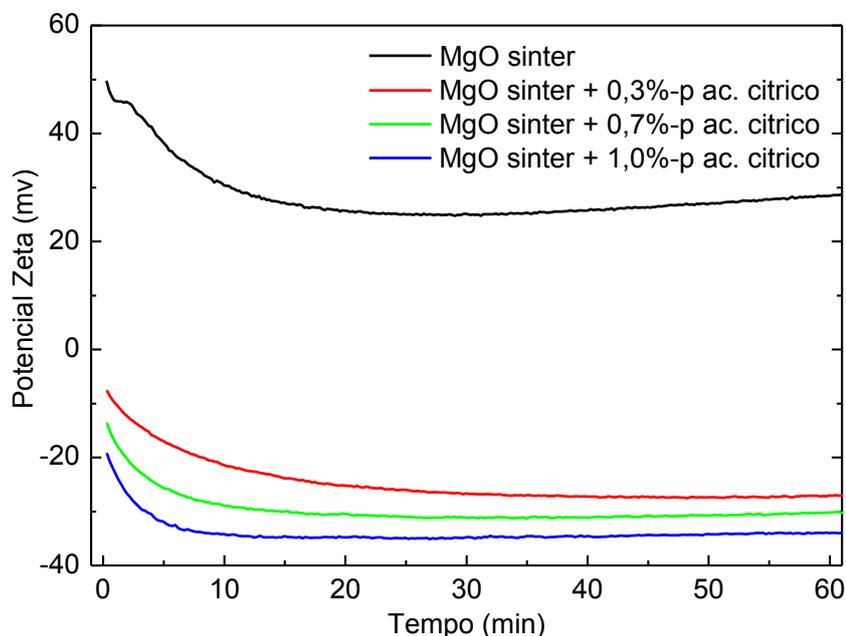


Figura 4.69 Potencial Zeta da amostra de MgO sinter na presença de diferentes concentrações de ácido cítrico.

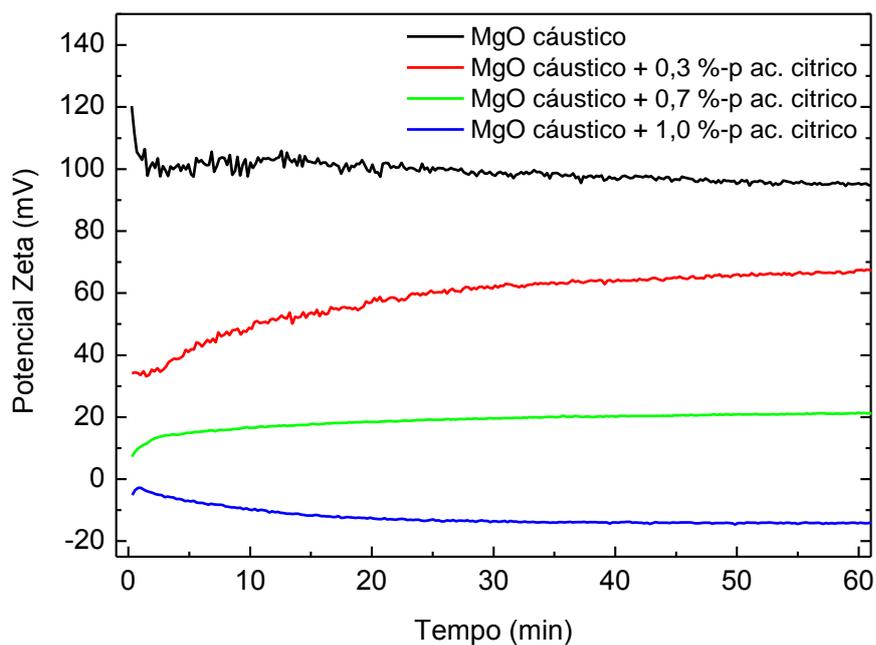


Figura 4.70 Potencial Zeta da amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes concentrações de ácido cítrico.

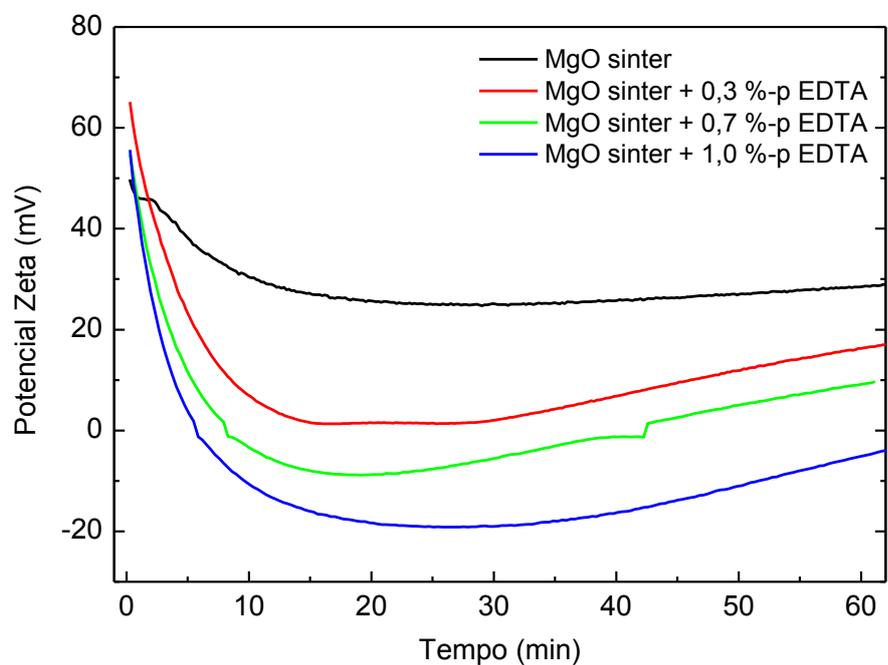


Figura 4.71 Potencial Zeta da amostra de MgO sinter, na presença de diferentes concentrações de EDTA.

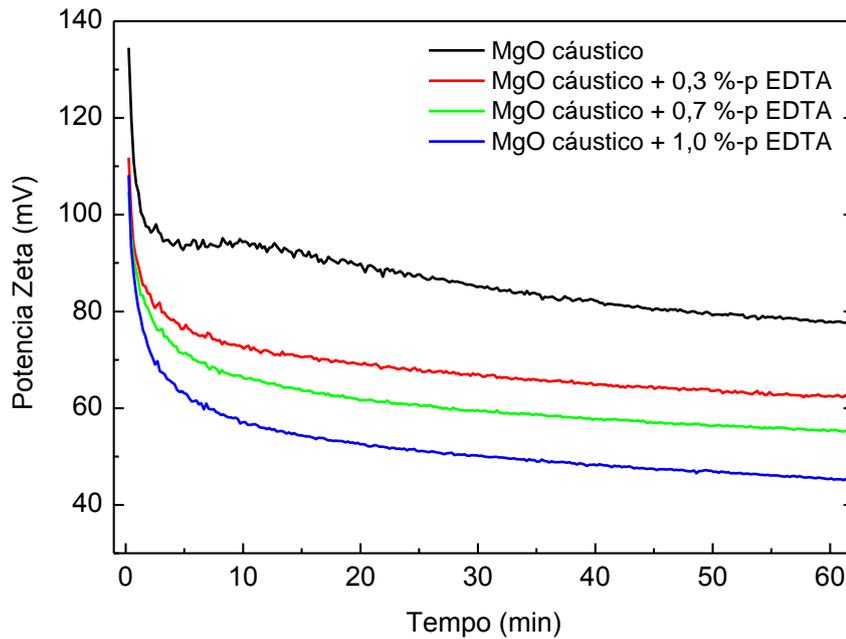


Figura 4.72 Potencial Zeta da amostra de MgO cáustico, na presença de diferentes concentrações de EDTA.

Os resultados mostraram que os dois quelantes tiveram o poder de diminuir o potencial zeta, sendo mais efetivo para o ácido cítrico e, principalmente à medida que se aumenta o teor deste aditivo. Por outro lado, moléculas poliméricas como dispersantes, por exemplo, possuem grupos laterais negativos os quais diminuem o potencial zeta, mas não são ancorados na superfície da magnésia efetivamente, o que pode ter acontecido com o EDTA que diminuiu o potencial zeta e, por outro lado, resultou em um aumento do grau de hidratação em relação à magnésia sem aditivo (Figuras 4.67 e 4.68).

Observa-se ainda nas Figuras 4.71 e 4.72, que a adição de EDTA reduz um pouco o potencial zeta inicial da magnésia, como pode ser percebida pela diminuição no grau de hidratação (Fig. 4.67 e 4.68). Entretanto, a adsorção das partículas negativas na superfície da magnésia não foi eficiente fazendo com que a magnésia se dissolva, levando o potencial zeta a valores mais positivos. Isso tem como consequência um pequeno aumento no grau de hidratação (Figura 4.67 e 4.68). Para o sínter, a queda do potencial zeta associado à dissolução da magnésia foi acentuada, podendo até atuar a favor

da reação de hidratação. Após a dissolução, ocorre um período indutivo, correspondente ao início da formação do $Mg(OH)_2$ e à estabilização, seguido pela continuidade da reação, ou seja, reprotonação da magnésia, e conseqüente, há o aumento do potencial zeta.

No entanto, dependendo da constante de estabilidade do complexo e da afinidade dos íons $Quel^x$ pela superfície da magnésia, concluída pela redução da carga superficial, o sistema tenderá ao que for mais estável energeticamente, ou seja, ao sistema de menor energia: formação de complexo ou adsorção na superfície do MgO .

Partindo do princípio que apenas a formação de complexo ocorra, a hidratação da magnésia seria favorecida, pois a estabilização dos íons Mg^{2+} na suspensão seria possível pela formação de ambos os complexos:

- 1) aquocomplexo H_2O-Mg , em um processo conhecido por solvatação;
- 2) Quelato produzido pela interação $Quel^x-Mg^{2+}$ em um processo conhecido por quelação.

A presença de duas formas possíveis de solubilizar os íons Mg^{2+} aumenta a dissolução da magnésia, favorecendo a saturação da solução por íons Mg^{2+} e a conseqüente precipitação de hidróxido.

Segundo trabalhos na literatura [50] a presença do acetato de magnésio, sugere que esse aditivo comporta-se como agente hidratante, o que foi confirmado neste trabalho. Por outro lado, se apenas a adsorção ocorresse, uma redução na reação de hidratação da magnésia seria esperada, pois essa adsorção dificultaria a aproximação dos íons OH^- na superfície da magnésia, diminuindo sua protonação e a posterior dissolução (menor desprendimento de Mg^{2+} da estrutura cristalina para a suspensão) e a quantidade de hidróxido formada.

No entanto, é possível que ambos os fenômenos ocorram simultaneamente (adsorção e quelação) para o ácido cítrico. Sendo assim, para uma redução maximizada no grau de hidratação, a adsorção deve ser favorecida em relação à quelação de forma que o aditivo selecionado deva apresentar elevada afinidade pela magnésia e baixa capacidade de complexação dos íons Mg^{2+} .

Conforme os valores da constante de estabilidade e as Figuras 4.71 e 4.72, verifica-se que o EDTA é o aditivo que produz o quelato mais estável e o que menos reduz o potencial zeta inicial da magnésia. Isto é um indicativo de uma baixa adsorção em sua superfície e por outro lado, uma elevada quelação. A formação desse complexo facilita a dissolução e, portanto, acentua a queda do potencial zeta associado à dissolução da magnésia, para posterior formação do Mg(OH)_2 e à estabilização.

Outro fator a ser considerado, que em consequência dos quatro sítios passíveis de liberação de prótons que o EDTA possui (enquanto o ácido cítrico possui três), sugere-se que em pHs básicos como os de suspensões de magnésia esses sítios tornam-se negativos e portanto doadores de elétrons fazendo com que sua adsorção na superfície da magnésia não seja mais eficiente, sugerindo que não só o número de sítios negativos interfere na adsorção do composto no MgO .

4.6.3. Configuração de trincamento das amostras do MgO sínter e MgO cáustico na presença de ácido cítrico e EDTA.

Além do aspecto químico, uma avaliação do impacto da presença desses aditivos sobre o aspecto físico e a integridade das amostras foi necessária.

As Figuras 4.73 e 4.74 apresentam a configuração de trincamento das amostras de MgO cáustico e MgO sínter hidratado na presença de ácido cítrico e EDTA.

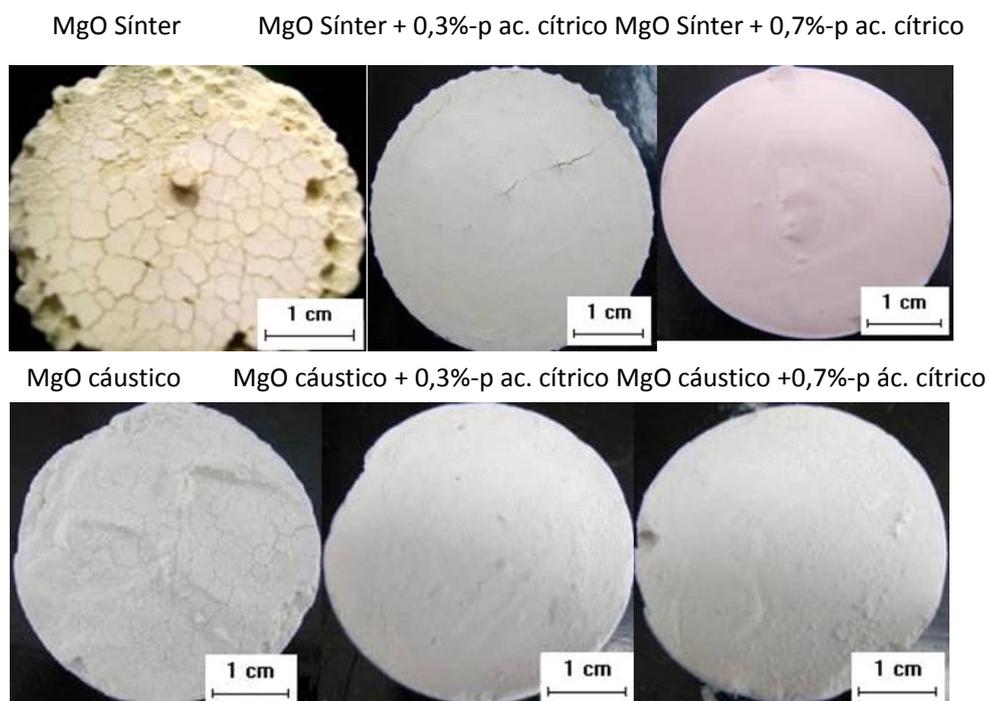


Figura 4.73 Evolução macroestrutural do MgO sínter hidratado sem e com adição de ácido cítrico, durante 7 dias, 50 °C, umidade relativa de 80% e do MgO cáustico hidratado por 24 h.



Figura 4.74 Evolução macroestrutural do MgO sínter sem e com adição de EDTA, hidratado durante 7 dias, a 50 °C, umidade relativa de 80% e do MgO cáustico hidratado por 24 h.

Observa-se nas figuras 4.73 e 4.74 que o trincamento diminui com o aumento do teor de aditivo confirmando visualmente um benefício. No entanto, verificou-se que as amostras com esses aditivos não tiveram uma boa consistência principalmente com o MgO cáustico e apresentaram-se bastante friáveis. Por conseguinte, sugere-se que nem sempre um menor grau de hidratação causa um menor efeito deletério e vice-versa. Sendo assim, medidas de expansão volumétrica aparente não foram possíveis de serem realizadas nessas amostras.

4.6.4. Resistência mecânica à compressão uniaxial

A Figura 4.75 mostra a resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente em função do teor de aditivos para as formulações de MgO sinter na presença de ácido cítrico e EDTA.

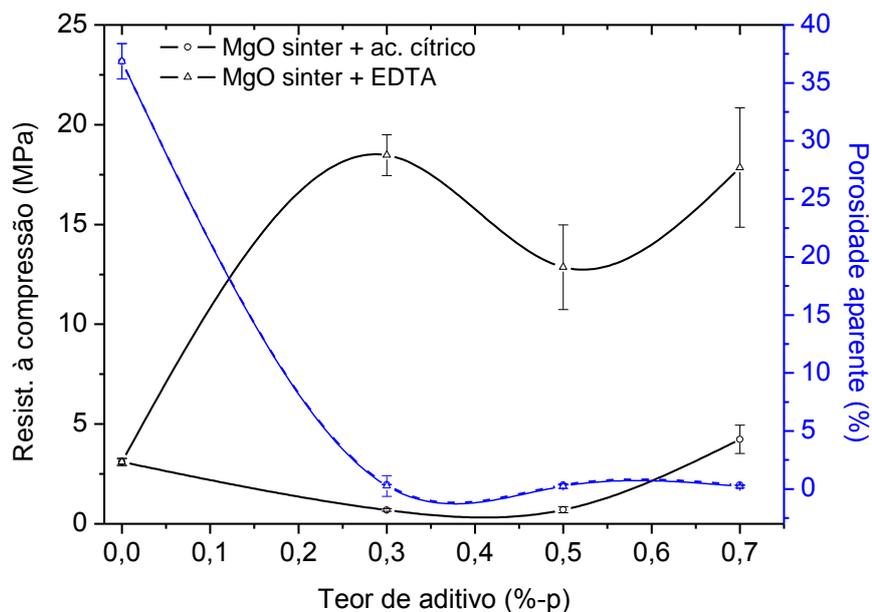


Figura 4.75 Resistência mecânica à compressão e porosidade aparente das formulações de MgO sinter com aditivos ácido cítrico e EDTA.

Para a formulação contendo o EDTA, observa-se um aumento da resistência mecânica a compressão com a adição de 0,3 %-p desse aditivo. Observa-se também que a adição de 0,3 %-p desse aditivo promoveu uma grande diminuição da porosidade em relação à amostra de referência para as formulações com esse aditivo, justificando assim, o aumento da resistência mecânica a compressão das formulações nessa concentração estudada para esse aditivo. Entretanto, a diminuição da resistência à compressão com a adição de 0,5%-p do EDTA e um ligeiro aumento da porosidade é um indicativo que provavelmente a resistência foi influenciada pela porosidade. Também, com a adição de 0,7%-p observou-se um aumento da resistência à compressão com uma ligeira diminuição da porosidade, indicando, que provavelmente a porosidade influenciou na resistência à compressão. Comparando-se o perfil de trincamento da formulação contendo 0,7%-p de EDTA com as formulações contendo 0,7%-p de CaCl_2 , MgCl_2 e acetato de magnésio, não ficou evidenciado que a menor resistência à compressão da formulação de EDTA comparativamente às de CaCl_2 , MgCl_2 e acetato de magnésio foi provocado pelo seu maior nível de trincamento. Isto provavelmente deve ter sido ao menor grau de enrijecimento das amostras de EDTA comparadas com as demais.

Já a formulação com o ácido cítrico, apresentou o comportamento de redução da resistência a compressão com a diminuição da porosidade a adição de até 0,3%p de ácido cítrico. Também, é observado que os valores de resistência à compressão da formulação contendo ácido cítrico apresentaram valores bem abaixo comparativamente às outras formulações. Isto mostra que as formulações com ácido cítrico apresentaram um enrijecimento de sua estrutura muito inferior às outras formulações, o que pode ser visto pelo alto teor de trincas destas apresentadas nas figuras de configuração de trincamento das amostras.

4.6.5. Resultados de MEV na presença de quelantes ácido cítrico e EDTA.

A Figura 4.76 mostra as micrografias das amostras de cáustico na presença de ácido cítrico e sínter na presença de ácido cítrico e EDTA.

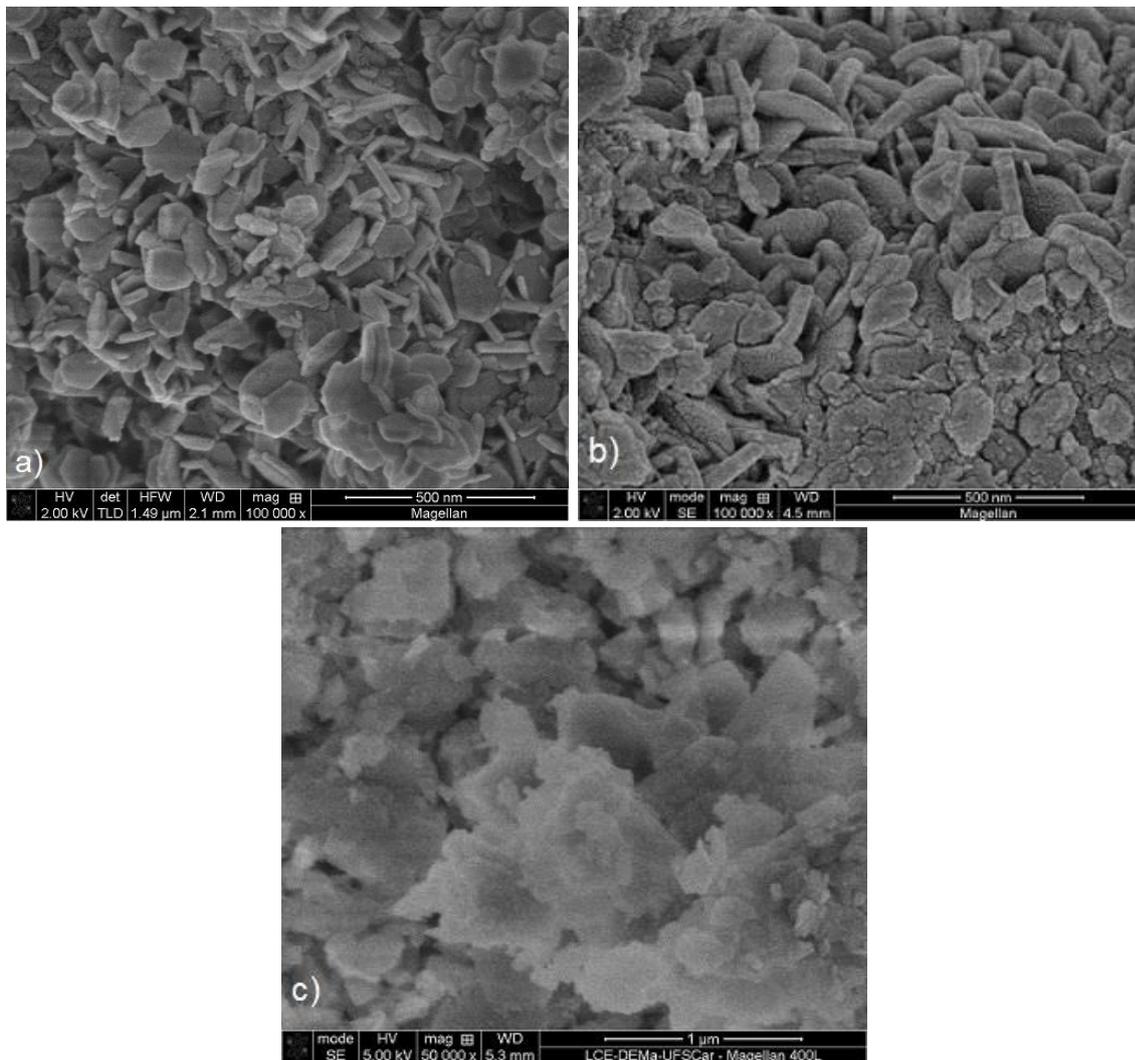


Figura 4.76 Microscopia eletrônica de varredura das amostras após a hidratação com solução 7%-p. a) MgO cáustico e ácido cítrico, b) MgO sínter e ácido cítrico e c) MgO sínter e EDTA.

Nas micrografias do MgO cáustico e do MgO sínter na presença de ácido cítrico ocorreu uma pequena alteração, ou seja, uma evolução para a formação de partículas de forma de plaquetas hexagonais, sendo mais desenvolvida para o MgO cáustico e formas de plaquetas irregular de junção

de partículas porosas para o MgO sínter. A evolução das micrografias remete aos resultados de grau de hidratação, onde mostram sua diminuição para o sínter em relação ao cáustico. No entanto, sugere-se que em suspensões, este material mesmo diminuindo o grau de hidratação não apresenta boas características, em termos de melhoria do trincamento e enrijecimento. Já a micrografia da amostra de MgO sínter com EDTA apresenta alteração do material levando a formação de partículas na forma de nano-flores com folhas onduladas.

4.6.6. Resultados de perda de massa e DTG

As Figuras 4.77 e 4.78 mostram os resultados de TG e DTG para os aditivos ácido cítrico e EDTA na presença de MgO cáustico e MgO sínter, respectivamente.

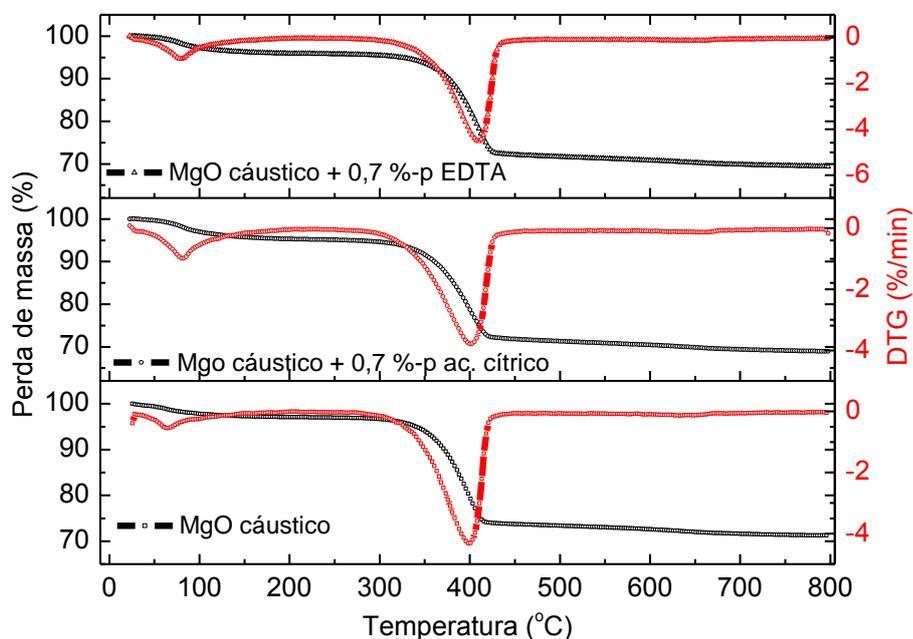


Figura 4.77 Resultados de TG e DTG do MgO cáustico e na presença de 0,7%-p de EDTA e ácido cítrico, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

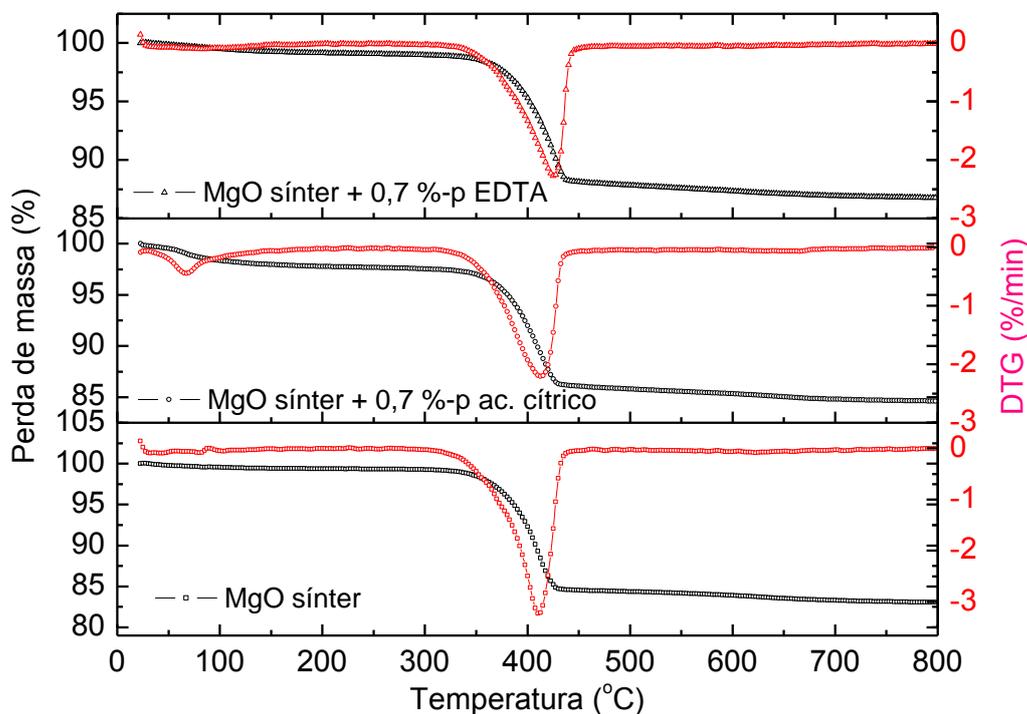


Figura 4.78 Resultados de TG e DTG do MgO sintér e na presença de 0,7%-p de EDTA e ácido cítrico, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os resultados mostram para a magnésia cáustica sem aditivo e na presença de ácido cítrico e EDTA, em geral, uma rápida perda de massa, no início do termograma, atribuída unicamente a evaporação de água residual das amostras. Outro evento observado é referente à decomposição térmica da brucita, na temperatura de 410 °C para o EDTA, 401 °C para o ácido cítrico e 403 °C para a referência, ocorrendo um pequeno afastamento do pico endotérmico para o EDTA. Observa-se para o sintér que o pico endotérmico de decomposição da brucita está registrando para referência 412 °C, 413 °C para o ácido cítrico e 425 °C para o EDTA.

4.6.7. Dependência do pH e da condutividade iônica com o aumento da temperatura na presença de ácido cítrico.

As Figuras 4.79 e 4.80 mostram os resultados de pH e condutividade iônica em várias temperaturas na presença de ácido cítrico para as amostras MgO cáustico e MgO sinter, respectivamente.

Percebe-se que o aumento da temperatura (Figura 4.79) facilita a dissolução das espécies, aumenta a condutividade no meio e uma consequente diminuição do pH até a temperatura de 60 °C. Um evento distinto aparece na temperatura de 80 °C. Ocorre inicialmente um aumento da condutividade atribuído a dissolução das espécies e posteriormente uma diminuição bastante acentuada da condutividade e consequentemente o seu aumento.

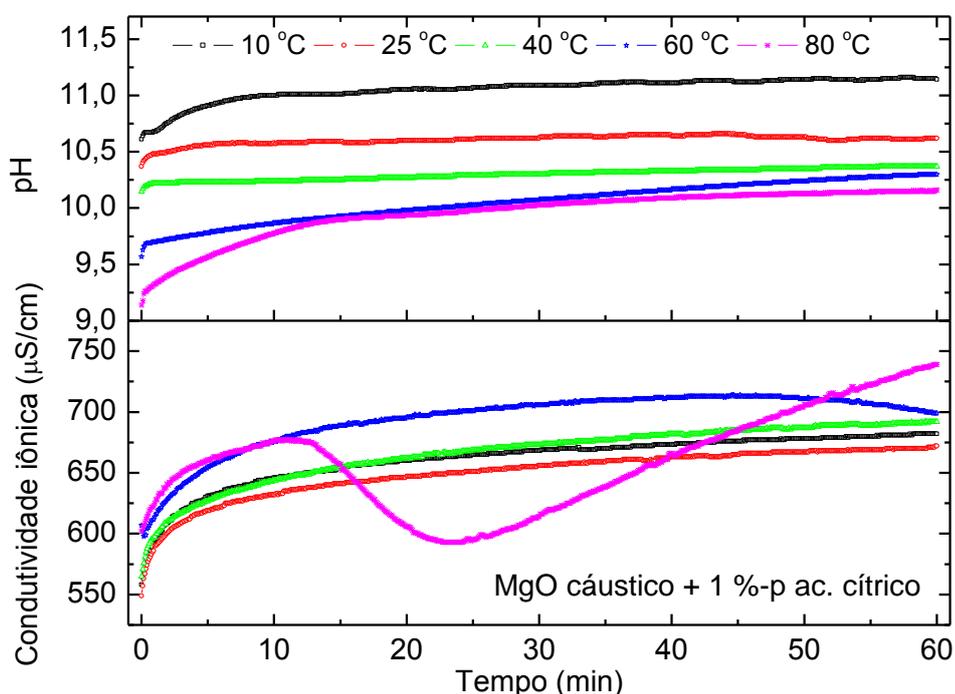


Figura 4.79 pH e condutividade iônica em várias temperaturas para MgO cáustico com 1%p ácido cítrico.

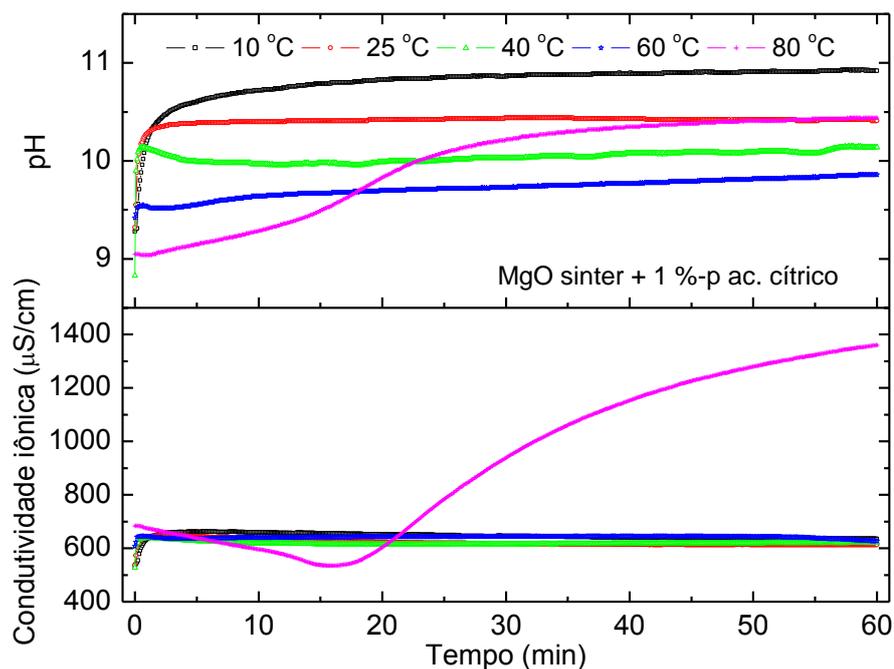


Figura 4.80 pH e condutividade iônica em várias temperaturas para o MgO sinter com 1%p ácido cítrico.

Esse evento foi bem mais acentuado para o sinter. Ocorreu também um aumento significativo no pH. Isto pode estar atribuído à dissolução rápida das espécies envolvidas logo nos dez primeiros minutos devido a protonação da superfície da magnésia tanto por íons H^+ provenientes da dissociação do quelante como por íons H^+ provenientes da dissociação da água. Em seguida, ocorre a solubilização pelas espécies negativas, levando a uma rápida precipitação e depois o processo de dissociação continua, sugerindo que os íons Quel^{x} resultantes da dissociação dos quelantes na água continuem dissociados. Enquanto que para o MgO sinter a condutividade iônica praticamente não variou em função do tempo e da temperatura, para baixas temperaturas, aumentando para a temperatura de 80 °C.

4.6.8. Resultados de difração de raios X na presença de ácido cítrico e EDTA.

As Figuras 4.81 e 4.82 mostram os resultados de difração de raios X para as amostras de ácido cítrico e EDTA para o MgO sínter e para o MgO cáustico.

Percebe-se pelas análises de raios X que o ácido cítrico reduz a formação da brucita, havendo uma diminuição do pico de cristalinidade dos picos característicos de formação da brucita e o EDTA aumenta a hidratação do MgO.

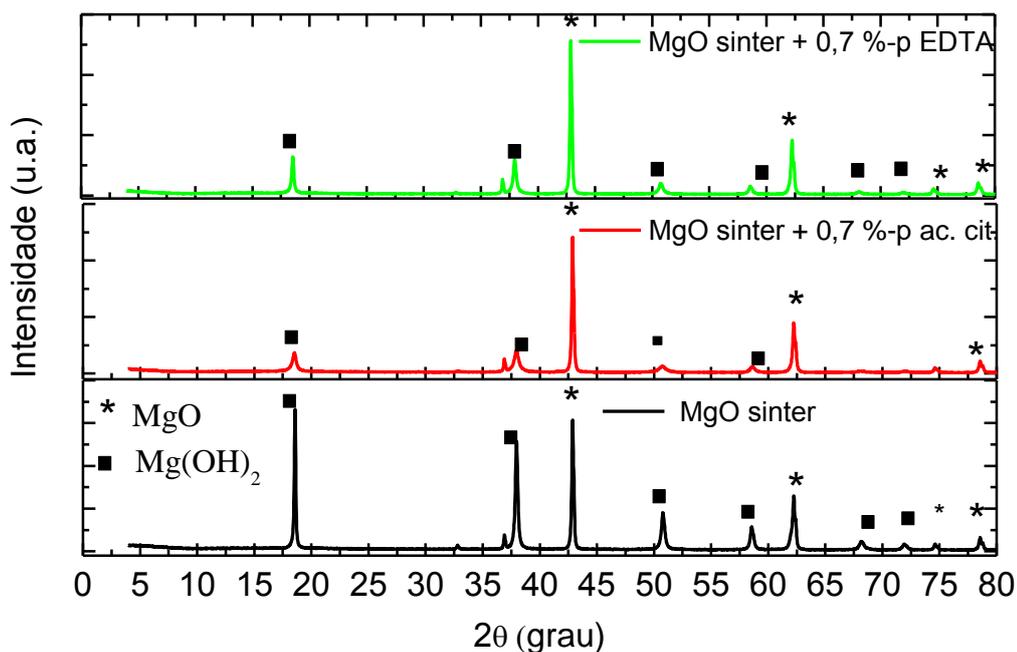


Figura 4.81 Resultados de difração de raios X do MgO sínter hidratado na presença 0,7 %-p de ácido cítrico e EDTA.

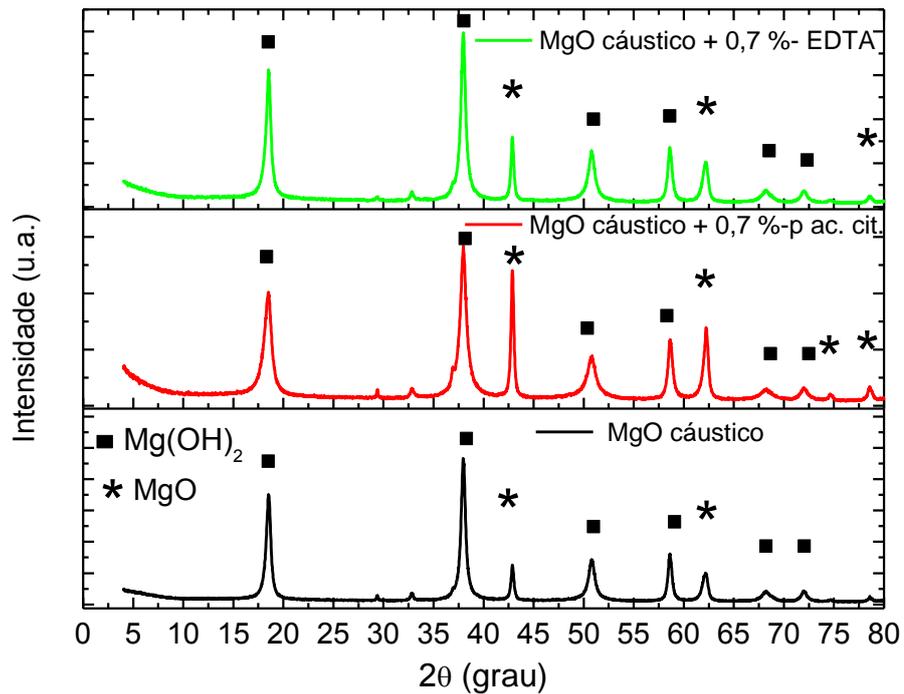


Figura 4.82 Resultados de Difração de raios X de MgO cáustico hidratado na presença de 0,7%-p de ácido cítrico e EDTA.

A ação do ácido cítrico e do EDTA no MgO é também mostrado nas Tabelas 4.9 e 4.10, através dos valores percentuais quantitativos de MgO e Mg(OH)_2 previstos nas amostras.

Tabela 4.9 Valores quantitativos de MgO e Mg(OH)_2 previstos nas amostras de MgO sínter.

	MgO sinter hid.	Ac. cítrico		EDTA	
%-p sal		0,1%-p	0,7%-p	0,1%-p	0,7%-p
% MgO	39,51	55,40	62,66	66,75	33,25
% Mg(OH)_2	60,49	44,60	37,34	63,94	36,06

Tabela 4.10 Valores quantitativos de MgO e Mg(OH)₂ previstos nas amostras de MgO cáustico.

	MgO cáustico hid.	Ac. Cítrico		EDTA	
%-p sal		0,1%-p	0,7%-p	0,1%-p	0,7%-p
% MgO	10,49	19,71	21,07	20,12	18,20
% Mg(OH) ₂	89,52	80,29	78,93	79,88	81,80

4.6.9. Considerações parciais sobre o estudo com ácido cítrico e com EDTA.

Os procedimentos adotados para a avaliação da hidratação na presença de ácido cítrico e EDTA mostraram que deve ocorrer um ancoramento de espécies na superfície do MgO, gerando uma camada protetora na superfície da magnésia impedindo os íons OH⁻ de se aproximarem para formar o hidróxido, sendo que esse efeito foi mais pronunciado na presença do ácido cítrico e constatou-se que a hidratação da magnésia pode ser inibida modificando os hábitos cristalinos.

No entanto, é possível que ambos os fenômenos ocorram simultaneamente (adsorção e quelação) para o ácido cítrico, prevalecendo o adsorção porque este diminuiu com baixa capacidade de complexação dos íons Mg²⁺. O EDTA é o aditivo que produz o quelato mais estável e o que menos reduz o potencial zeta inicial da magnésia. Isto é um indicativo de uma baixa adsorção em sua superfície e por outro lado, uma elevada quelação, tendo como consequência o aumento da hidratação.

5. CONCLUSÕES

O MgO sinter e o MgO cáustico apresentam diferentes reatividades, sendo o sinter de magnésio mais lento e o MgO cáustico é mais rápido em decorrência do tamanho de partícula e área superficial resultado do processo de extração das matérias primas. O cáustico é calcinado a temperaturas de 800 a 1000°C, a área superficial maior enquanto que o sinter passa por processo duplo de calcinação a altas temperaturas fazendo com que os defeitos cristalinos sejam recompostos diminuindo a reatividade.

Na reação de hidratação da magnésia, foi possível concluir que a magnésia (sinter de magnésia), assim que entra em contato com a água, sofre protonação. Em seguida, ela é dissolvida e logo então precipita na forma de hidróxido, sendo a etapa de dissolução a etapa mais lenta da reação. Além disso, o acompanhamento da condutividade iônica e temperatura da reação evidenciou que a reação ocorre em sucessivos ciclos de protonação/dissolução/precipitação seguindo o ciclo de Le Chatelier e em temperaturas elevadas, protonação/dissolução/precipitação/dissolução.

O aumento da temperatura da suspensão aumenta a taxa de dissolução da magnésia e precipitação do hidróxido, sugerindo que a reação é termicamente ativada e o pH da suspensão diminui, concluindo que as espécies dissolvidas foram consumidas.

A mudança do meio de hidratação influencia na reação. De forma geral, os aditivos solúveis como CaCl_2 e MgCl_2 , que aumentam a concentração de íons Mg^{2+} na suspensão, e como consequência aumenta os íons H_3O^+ aceleram a hidratação da magnésia enquanto os sais insolúveis como o CaF_2 e MgF_2 diminuem, em consequência das moléculas de água de hidratação que preferencialmente rodeiam os íons dos sais.

No entanto, os aditivos que aceleram a formação da brucita, esta acomoda melhor na porosidade do material, faz com que diminua o trincamento do material e aumenta a sua resistência mecânica. Já os que diminuem a hidratação, o produto trinca e a resistência diminui.

Os resultados de exotermia de reação mostraram que o CaCl_2 gerou mais calor de reação durante o processo evidenciando o seu poder de produção de hidróxido em relação ao MgCl_2 .

Os aditivos ácido acético e acetato de magnésio aumentam o grau de hidratação em decorrência do poder destes gerar o íon acetato. A adição de ácido acético resultou no aumento da hidratação do MgO (sínter ou cáustica) e melhora significativa na configuração de trincamento. Este agente hidratante promoveu uma sutil mudança na morfologia das partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ indicando que o controle da expansão volumétrica associada a hidratação da magnésia pode ser alcançado por meio de alterações na morfologia da brucita.

Os quelantes (ácido cítrico e EDTA) podem atuar de duas formas distintas, complexando íons Mg^{2+} e/ou adsorvendo-se na superfície da magnésia. Entre eles, o ácido cítrico apresentou o melhor resultado. Por outro lado, o EDTA possui elevada afinidade por íons Mg^{2+} , favorecendo a formação do complexo $(\text{EDTA-Mg})^{2-}$. A estabilidade volumétrica nas amostras contendo EDTA foi atribuída à formação de hidróxido homogeneamente na estrutura das amostras, facilitando a acomodação do mesmo.

Os resultados para as suspensões contendo os aditivos que aumentam a hidratação como CaCl_2 , MgCl_2 , ácido acético e acetato de magnésio indicaram uma ruptura em relação à visão tradicional onde a hidratação da magnésia é tratada apenas como um problema, pois melhoram o produto final. Enquanto os que diminuem a hidratação, permanecem trincamentos no material e a resistência do material diminui.

Em geral, pode-se concluir que os aditivos nas composições estudadas, são materiais promissores para aplicação em refratários, partindo do princípio dos que hidratam ocorre melhoria na sua resistência mecânica e os que diminuem a hidratação devem ser incorporados com outros materiais para melhorar o seu desempenho.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do trabalho realizado, é mister que o mesmo tenha seqüência com estudo com outros aditivos para que, oportunamente possa ser dada à comunidade científica uma idéia clara da ação destes e os benefício de controle da hidratação da magnésia para utilização em concretos refratários ou emprego em outras áreas da indústria.

Nesta direção sugere-se:

- 1) Estudo da hidratação da magnésia com outros aditivos considerados hidratantes para a produção de $Mg(OH)_2$ para emprego em outras áreas.
- 2) Estudo da hidratação com outros sais como NaCl e $AlCl_3$.
- 3) Estudo detalhado da reação de hidratação usando o sistema de exotermia (desenvolvido neste trabalho) com aplicação dos modelos da literatura para o estudo de nucleação e crescimento, na temperatura ambiente e em temperaturas distintas.
- 4) Estudo dos parâmetros cinéticos por meio de modelos para a decomposição do hidróxido, produto da reação de hidratação com os aditivos estudados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PAGLIOSA NETO, C. Aspectos Fundamentais para Concepção de Concretos Refratários. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado.UFMG, 1997.
2. SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6a. ed. São Paulo: Pearson, 2008.
3. OLIVEIRA, I. R. D. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo a Arte Editorial, 2000.
4. MELLOR, J. W. A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. **Longman**, London, IV, 280-284, 1924.
5. POURBAIX, M. In: _____ **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution**. [S.l.]: Pergamon Press, p. 139-14, 1966.
6. TARRI, G. . F. J. M. F. . L. O. Influence of magnesia on colloidal processing of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v 17, 1341-1350, 1997.
7. SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R.; PANDOLFELLI, V. C. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables. **Ceram. Int.**, v. 33, p. 803-810, 2007.
8. HEIDBERG, B. et al. Materials Science-Poland. **Ceramic hydration with expansion. The structure and reaction of water layers on magnesium oxide. A cyclic cluster study**, v.23, n.2, 501-508, 2005.
9. JANOWSKI, K. R. . R. R. C. Mechanical degradation of MgO by water vapor. **Journal of The American ceramic Society**, 1968. 453-455.
10. KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration characteristics of magnesia. **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 3, p. 3-11, 1995.
11. MENEZES, I. Matérias primas para refratários básicos. **XVII Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Salvador Bahia, 1973.
12. ARAL, H.; HILL, B. D. A. S. G. J. Salts from saline waters and value added products from the salts. **CSIRO Minerals, Clayton, Victoria and Global**

- Geoscience. Services Inc.**, delaide, South Australia, 42-46, 2004.
13. BIRCHAL, V. S. S.; ROCHA, S. D. F.; CIMINELLI, V. S. T. Technical note the effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1629-1633, 2000.
 14. CINTRA, G. B. et al. Espinelização e seu efeito na resistência ao choque térmico de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 287-295, 2008.
 15. PARR, C. D.; FRYDA, H.; ROESKY, R. Out of the mould and into the fire – a new perspective on the opmisation of deflocculated castables. **Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, UNITECR'01**, Berlim, Germany, p. 1633-1649, 2001.
 16. CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LCT, 1996. 15 p. ISBN International, designation: E 1876 – 07. ASTM.
 17. BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - Part I. **Refract. Appl. News**, v. 3, n. 2, p. 6-9, 1998.
 18. BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - Part II: investigation of the kinetics of formation of brucite in fired basic bricks. **Refract. Appl. News**, v. 3, n. 2, p. 9-11, 1998.
 19. SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Magnésia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables. **Ceramics International**, 2007.
 20. LAYDEN, G. K.; BRINDLEY, G. W. Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 46, n. 11, p. 518-522, 1963.
 21. BRATTON, R. J.; BRINDLEY, G. W. Kinetic of vapour phase hydration of magnesium oxide. **Transaction of the Faraday Society**, 61, 1017-1025, 1965.
 22. KANEYASU, A.; YAMAMOTO, S.; YOSHIDA, A. Magnesia raw materials with improved hydration resistance. **Taikabutsu Overseas**, v. 17, n. 2, p. 21, 1996.

23. BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories - Part III. **Refract. Appl. News**, v. 8, n. 6, p. 23-26, 1998.
24. FRUHWIRTH, P. et al. Dissolution and hydration kinetics of MgO. **Surface Technology**, v.24, 301-317, 1985.
25. WOGELIUS, R. A. et al. Periclase surface hydroxylation during dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, 1875-1881, 1995.
26. ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 79, n. 8, p. 816-821, 2004.
27. RAZOUK, R. I.; MIKHAIL, R. S. H. The hydration of magnesium oxide from the vapor phase. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, 920-925, 1958.
28. FEITKNECHT, W.; BRAUN, H.; DER. Mechanismus der hydration von magnesiumoxid mit wasserdampf. **Helvetica Chim. Acta**, v. 50, 2040-2053, 1967.
29. SMITHSON, G. L.; BAKHSHI, N. N. Hydration of alkaline earth metal oxide to produce alkaline earth metal hydroxide. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.47, 508-513, 1969.
30. BAYRAK, B. L.; SARAÇ, H. Kinetic study on the leaching of calcined magnesite in gluconic acid solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 479-484, 2010.
31. WANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J. The role of acetic acid in magnesium oxide preparation via chemical precipitation. **Journal American Ceramic Society**, v. 3, p. 1-3, 2008.
32. NETHRAVATHI, C. et al. Synthesis and anion-exchange reactions of a new anionic clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 793-797, 2011.
33. YOSHIDA, A.; NEMOTO, T.; KANEYASU, A. Evaluation method for hydration resistance of magnesia fine power and effect of B₂O₃ content in magnesia raw materials. **Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories**,

- UNITECR'03**, Osaka, Japan, p. 433-436, 2003.
34. ZHANG, S.; HASHIMOTO, S.; LEE, W. E. Inhibiting hydration of aluminum powder using SiO₂ coatings. **Refr. Appl. News**, v. 8, n. 3, p. 21-25, 2003.
 35. STUDART, A. R. et al. Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables. **J. Eur. Ceram. Soc**, v. 25, n. 13, p. 3135-3143, 2005.
 36. GU, H. et al. The hydration resistance of CaO-MgO clinker treated by H₂C₂O₄ solution. **UNITECR'03**, Osaka, Japão, p. 422-425, 2003.
 37. AMARAL, L. F. et al. Quelantes como aditivos anti-hidratação da magnésia. **Cerâmica**, v. 55, p. 400-407, 2009.
 38. VANCE, W.; MACZURA, G. Influence of magnesium aluminate spinels on the performance of steelplant castables. **Refr. Appl. News**, v. 2, n. 2, 1997.
 39. BIER, T. A. et al. Spinel forming castables: physical and chemical mechanisms during drying. **Refr. Appl. News**, v. 5, n. 4, p. 3-4, 2000.
 40. KOGA, Y. et al. Effects of alumina cement grade and additives on alumina-magnesia castables containing aluminium lactate. **Taikabutsu Overseas**, v. 18, n. 1, p. 43-47, 1997.
 41. CHEN, S. C.; G., C. J. G. Effect of additives on the hydration resistance of materials synthesized from magnesia-calcia system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n. 7, p. 1810-1812, 2000.
 42. ALI, M. M.; MULLICK, A. K. Volume stabilization of high MgO cement: effect of curing conditions and fly ash addition. **Cem. Conc. Res**, v. 28, n. 1, p. 1585-1594, 1998.
 43. GOSH, A. et al. Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory. **J. Eur. Ceram. Soc**, v. 24, p. 2079-2085, 2004.
 44. ODEGARD, C. E. A. Magnesia-Silica-Hydrate Bonded MgO Castables. **UNITECR 01**, Cancun, México, 2001.
 45. AHARI, K. G. E. A. Hydration of Refractory Oxides in Castable Bond Systems—Part II: Alumina–Silica and Magnesia–Silica Mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 3071–3077, 2003.

46. ZHOU, N. et al. MgO-SiO₂-H₂O bonded castables Part 2: Effect of pumping and wet shitting on cold and hot properties and slag resistance. **UNITECR'03**, Osaka, Japão, 2003.
47. SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Microsilica addition as a antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 6, p. 9301-9306, 2007.
48. AMARAL, L. F.. Mecanismos de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários. **Dissertação de mestrado**, São Carlos, 2009.
49. KGABO, P. et al. The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. **J. Chem Technol Biotechnol**, v. 85, p. 1569-1574, 2010.
50. FILIPPOU, D. et al. On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 322-328, 1999.
51. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Diferencial de Varredura. Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.
52. NAHDI, F.; ROUQUEROL, F.; AYADI, M. T. Mg(OH)₂ dehydroxylation: a kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA). **Solid State Sci**, v. 11, p. 1028–1034, 2009.
53. BHATTI, A.; DOLLIMORE, D.; DYER, A. Decomposition kinetics of magnesium hydroxide using DTA. **Thermochimica Acta**, v. 78, p. 55-62, 1984.
54. HALIKIA, I.; NEOU-SYNGOUNA, P.; KOLITSA, D. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of magnesium hydroxide using thermogravimetric data. **Thermochimica Acta**, v. 320, p. 75–88, 1998.
55. CULLITY, B. D. **Element of X-ray Diffraction**. New York: Addison-Wesley, 1980. 553 p.
56. ABNT NBR 6220 Materiais refratários densos conformados – determinação

da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida., 1997.

57. WULFSBERG, G. **Principles of descriptive inorganic chemistry**. California: Cole Pub, 1987.
58. JOST, H.; BRAUM, M.; CARIUS, C. The role reactivity in syntheses and the properties of magnesium oxide. **Solid State Ionics**, v. 221, p. 101–103, 1997.
59. FEDOROCKOVÁ, A.; RASCHMAN, P. Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 265-272, 2008.
60. SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, p. 146-150, 2006.
61. WULFSBERG, G. **Inorganic Chemistry**. California: Books, University Science, 2000.
62. CAHN, J. W. **The kinetics of grain boundary nucleated reactions.**, Acta Metallurgica, 449-459, 1956.
63. LIU, J. P. et al. Modeling hydration process of magnesia based on nucleation and growth theory: The isothermal calorimetry study. **Thermochimica Acta**, 27-32, 2012.
64. THOMAS, J. J.; MUSSO, S.; PRESTINI, I. Kinetics and Activation Energy of Magnesium Oxide Hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, 275-282, 2014.
65. WU, Q. L.; XIANG, L.; JIN, Y. Simulation of the adsorption of CaCl₂ on Mg(OH)₂ planes. **J Mater Sci**, v. 43, p. 2387–2392, 2008.
66. WHITE, J. Magnesia-Based Refractories. In: ALPER, A. M. **High Temperature Oxides**. New York: Academic Press, v. Part 1, Cap. 2, p. 77-141, 1970.
67. WU, Q. L.; XIANG, L.; JIN, Y. Influence of CaCl₂ on the hydrothermal modification of Mg(OH)₂. **Powder Technol**, v. 165, p. 100-104, 2006.

68. WANG, P. et al. Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method. **Ceramics International**, 2011.
69. PHILLIPS, V. A.; KOLBE, J. L.; OPPERHAUSER, H. Effect of pH on the growth of Mg(OH)₂ crystals in an aqueous solution environment at 60°C. **J. Crystal Growth**, v. 41, p. 228-234, 1977.
70. AMARAL, L. F. et al. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 53, p. 368-372, 2007.
71. BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. "Tailoring the microstructure of cementbonded alumina-magnesia refractory castables". **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, p. 2981-2985, 2010.
72. BRAULIO, M. A. L. et al. **M. A. L. Braulio, M. F. Maia, P. O. Brant, V. C. Pandolfelli, "Mineralizing agents for alumina-magnesia refractory castables.** Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, UNITECR'09. Salvador: [s.n.]. 2009.
73. SOUZA, T. M. **Módulo elástico como ferramenta para o acompanhamento de transformações in situ e desenvolvimento de concretos refratários.** São Carlos: [s.n.], 2012.
74. MESSIER, D. R. Kinetics of high-temperature hydrolysis of magnesium fluoride: I, Evaluation of reaction mechanism. **J. Am. Ceramic. Soc.**, 41, 452-459, 1965.
75. BOOSTER, J. L. et al. Characterization of hydroxyl-bearing magnesium fluoride containing physically bound water. **Powder Diffraction**, v. 17, n. 2, p. 112-118, 2002.
76. CRICHTON, W. A. et al. Synthesis and structure of magnesium hydroxide fluoride, Mg(OH)F: a topological intermediate between brucite- and rutile-type structures. **Mineralogical Magazine**, v. 76, n. 1, p. 25-36, 2012.
77. SOUZA, T. M. . L. A. P. . P. V. C. Magnesium fluoride role on alumina–magnesia cement-bonded castables!. **Ceramics Internationa**, 14947–14956, 2014.

78. KOSTIC, E.; BOSKOVIC, S.; KISS, S. Influence of fluorine ion on the spinel synthesis. **J. Materials Science**, v. 1, p. 507-510, 1952.
79. ROSENBERG, P. E. The hydroxylation of fluorite under hydrothermal conditions. **Canadian Mineralogist**, v. 30, p. 451-462, 1992.
80. YAN, C. et al. Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers. **J. Crystal Growth**, v. 282, p. 448-454, 2005.
81. SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina. **Ceram. Inter**, v. 35, p. 3117-3124, 2009.
82. SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Efeito da adição de microsilica na hidratação do óxido de magnésio em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 43-48, 2008.
83. SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Reducing the damages of MgO hydration on refractory castables. **Proc. Unified Int. Tech Conf. Refractories UNITECR'09**, Salvador, 56, 2009.
84. VASILÉVA, N. A.; PLYASOVA, L. M.; ODEGOVA, G. V. Defect magnesium oxides containing acetate and nitrate ion fragments incorporated in the oxide structure. **Kinet. Catal**, 47, p.437-444, 2006.
85. MENAN, P. A.; ANDERSON, S. R.; KLUG, D. L. The influence of impurities and solvents on the crystalization. In: **MYERSON, A. S. Handbook of industrial crystalization, 2nd ed [S.I.]: Butterworth-Heinemann**, p.67-100, 2002.
86. HENRIST, C. et al. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in diluted aqueous solution. **J. Crystal Growth**, v. 249, p. 321-330, 2003.
87. ZOU, G. et al. Morphology-tunable synthesis and characterization of Mg(OH)₂ films via a cathodic electrochemical process. **Materials Chemistry and Physics**, 107, 85-90, 2008.
88. KIMIO, I.; MASAHIRO, N. Thermal decomposition of magnesium acetate tetrahydrate under self-generated atmosphere. **Elsevier Science**

Publishers B. V. , V., 197-206, 1984.

89. MEKHEMER, G. A. H. et al. Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: insitu Fourier tranform infrared spectroscopy and kinetic studies. **Journal of Catalysis**, 230, 109-122, 2005.
90. VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J. J. **Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals**. New York: Pergamon Press, 169 p, 1979.

APÊNDICE A

1. Desenvolvimento do Calorímetro Diferencial Isotérmico

A medida do calor de reação das amostras foi realizada em um calorímetro isotérmico diferencial desenvolvido neste trabalho. O Calorímetro diferencial consiste em duas células: a célula da amostra e a célula de referência. As duas células são isoladas termicamente por um adesivo de poliuretano expansível e ligadas por duas termopilhas peltier de 40 x 40 cm, Figura 1A, ligadas de modo a formar uma termopilha térmica diferencial, cuja tensão é proporcional ao fluxo de calor. Os dados de temperatura da amostra e da tensão diferencial oriunda do calor gerado são armazenados a cada 1segundo por um registrador de dados da marca PICO TC-08 (Pico Technology Ltd., UK: 20 bits, 8 canais, resolução de tensão 1 μ V) conectado a um computador com o software Windows PicoLog.

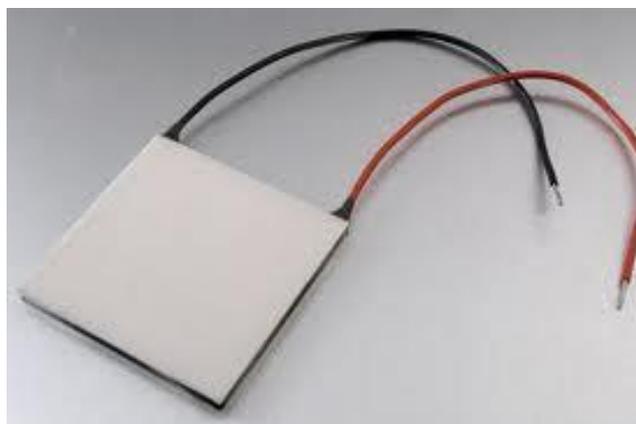


Figura 1A Transdutor de fluxo de calor utilizado neste trabalho.

2. Parâmetros do Calorímetro

2.1 Constante de Conversão da Voltagem em Temperatura

A variação da temperatura na célula de amostra pode ser calculada a partir da variação da tensão da termopilha por:

$$\Delta T = \Delta U/g \quad (A1)$$

onde ΔU é a diferença de tensão da termopilha (com referência à linha de base) e g é a constante de conversão da tensão para a temperatura da termopilha.

A constante g oriunda da termopilha do calorímetro diferencial foi determinada por meio de dois sensores de temperatura (termopar K) ligados ao PICO Logger Pt-104 (Pico Technology Ltd). A célula de referência foi preenchida com água e deixada dentro da câmara para atingir a estabilização com a temperatura do banho de água circundante (25 °C), juntamente com o termopar inserido na célula de referência. Após a estabilização da célula da amostra, esta foi preenchida com água quente juntamente com o segundo termopar inserido e após o resfriamento lento do calorímetro a diferença de temperatura foi gravado pelos os dois termopares simultaneamente com a saída de tensão gerada pela termopilha do calorímetro.

A Figura 2A mostra o resultado para esta calibração. Uma excelente correlação linear foi obtida para uma faixa de temperatura de 4,75 K, com um coeficiente de correlação $R = 0,99998$. Por meio de regressão linear a constante de conversão da tensão para a temperatura, g (mV/°C) foi estimada em 5,45.

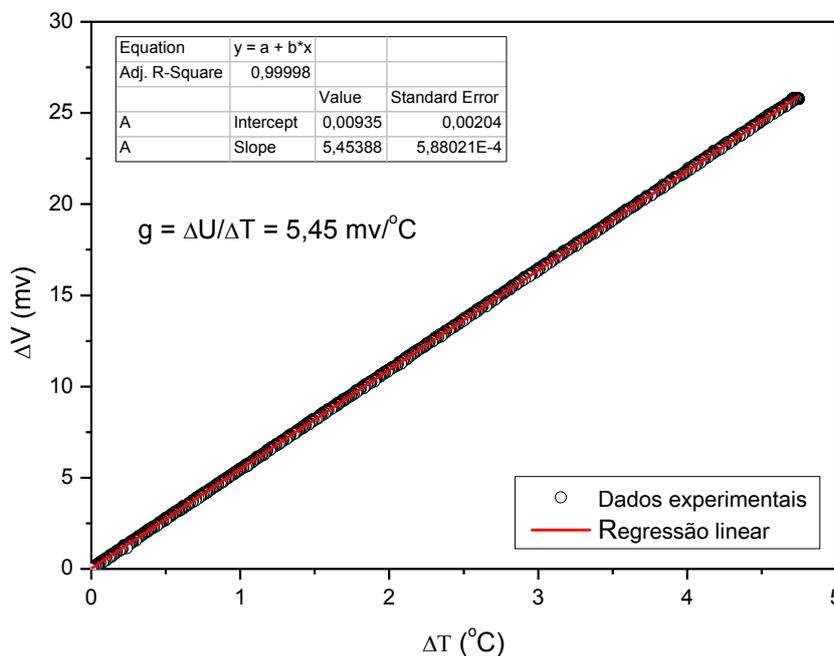


Figura 2A Calibração da constante de conversão da voltagem para temperatura da termopilha.

2.2 Constante de Perda de Calor do Calorímetro

A constante de perda de calor do calorímetro (α) foi determinada pela aplicação de uma tensão conhecida (2,85 v e 3,28 v) em uma resistência elétrica (fio fino de constantan) de 16Ω incorporada em um bloco cerâmico cilíndrico de alumina. A quantidade de calor em Joule (J) que é introduzido no calorímetro é dada por:

$$Q = UIt = \frac{U^2}{R} t \quad (A2)$$

onde U - tensão aplicada (V), I - corrente elétrica (A), R - resistência elétrica (Ω), t - tempo do fluxo de corrente (s).

Em condições de estado estacionário, a potência de aquecimento no calorímetro (W) é igual à perda de calor para o meio circundante. Assim, a constante da perda de calor foi calculada através da Equação A3.

$$\alpha = \frac{U^2}{R\Delta T} \quad (A3)$$

onde U é a tensão aplicada (2,85 v e 3,28 v), R é a resistência elétrica do fio (16 Ω) e ΔT é a variação de temperatura medida nos termopares .

A Figura 3A mostra o resultado experimental da calibração para a obtenção da constante de perda de calor do calorímetro (α) pela aplicação de diferentes tensões na resistência elétrica e conseqüentemente gerando diferentes variações de temperaturas estabilizadas.

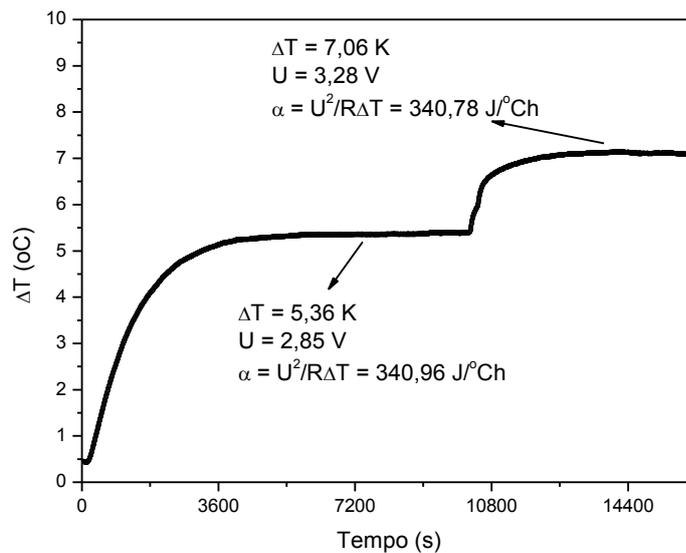


Figura 3A Calibração do calorímetro com diferentes de potência de aquecimento produzindo uma série de diferentes variações de temperaturas estabilizadas.

Pode ser visto nesta figura que, para o calorímetro deste estudo, a dependência dos parâmetros com a temperatura pode ser negligenciada (para uma diferença de temperatura de até $\sim 7,06 \text{ K}$).

2.4 Constante de Resfriamento do calorímetro

A constante de resfriamento do calorímetro (β) foi obtida a partir da resposta da temperatura depois de desligar a corrente eléctrica a ser passada através da resistência eléctrica incorporada na amostra cerâmica cilíndrica de alumina dentro da célula do calorímetro. A resposta da transiente de temperatura no resfriamento pode ser descrita pela lei de Newton de resfriamento (Equações A4, A5 e A6).

$$\frac{dT(t)}{dt} = \beta [T(t) - T_{redor}] \quad (A4)$$

onde β [h^{-1}] é valor recíproco da constante tempo:

$$\beta = \frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{C_p} \quad (A5)$$

onde C_p é o calor específico do calorímetro.

Solução analítica da equação (4) diferencial é:

$$T(t) = T_{redor} + (T_0 - T_{redor})e^{-\beta(t-t_0)} \quad (A6)$$

onde T_0 é a temperatura do sistema no tempo $t = t_0$ (início do resfriamento) e T_{redor} é a temperatura ao redor o qual o sistema está relaxando.

A constante de resfriamento (β) do calorímetro foi obtida a partir da resposta da temperatura depois de desligar a resistência de aquecimento no calorímetro. Este parâmetro foi estimado por regressão não linear da solução analítica das Equações diferenciais (A4 e A6) utilizando os resultados experimentais transitórios em resfriamento do calorímetro, conforme mostrado na Figura 4. Todos os outros parâmetros na Equação A6 (a variação da temperatura total ($T_0 - T_{redor}$), o tempo de início do resfriamento (t_0), e a temperatura final do relaxamento (T_{redor})) foram mantidos constantes, pois eles têm significados físicos reais com valores precisos. Dessa forma a interação que ocorre entre os parâmetros foram excluídos, a fim de evitar um excesso no ajuste da curva experimental. Portanto, o valor de β corresponde ao parâmetro

A1 da equação de decaimento exponencial de primeira ordem conforme mostrado na Figura 4A, ou seja, 13,93083.

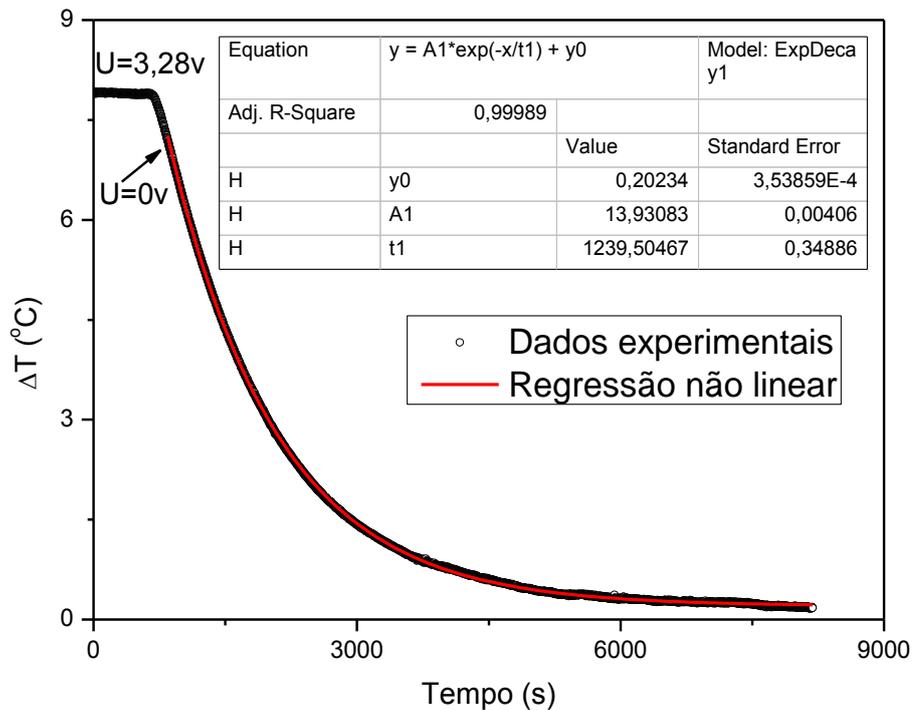


Figura 4A Regressão não linear para estimar o parâmetro de resfriamento do calorímetro (β).

2.5 Capacidade Calorífica do Calorímetro

A Capacidade calorífica efetiva do calorímetro foi obtida a partir da Equação A5 utilizando os valores determinados experimentalmente da constante de perda de calor (α) (determinada em condição de estado estacionário, conforme Equação A3 e da constante de resfriamento (β) (determinado a partir da transiente de resfriamento do calorímetro, Figura 4A). O resultado do parâmetro C_p estimado para este calorímetro diferencial desenvolvido foi de 24,47 J/°C.

Assim, a Equação A7 que mede a quantidade de calor total (Q_t) envolvido na reação de hidratação por grama de magnésia (J/g) num calorímetro isoperibol (isotérmico) é dada por:

$$Q(t) = \frac{C_p}{m} \left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t) \right) \quad (\text{A7})$$

onde:

C_p é a capacidade calorífica efetiva do calorímetro, J/°C;

β é constante de resfriamento do calorímetro, h⁻¹;

m é massa da magnésia;

A Figura 5A mostra as partes construtivas do calorímetro desenvolvido neste trabalho. Na Figura 5A(a) são mostradas as duas termopilhas montadas em um bloco dissipador de calor de alumínio. Na Figura 5A(b) é mostrada a câmara termostatizada cilíndrica nas dimensões de 20 x 10 0,2 cm confeccionada em aço inox. Para estabilizar a temperatura dentro das células do calorímetro e manter a temperatura da sua vizinhança constante, a câmara termostatizada foi envolvida por uma espiral confeccionada a partir de um tubo de cobre de 8 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura de parede. O calorímetro é então imerso nesta camara onde um banho termostatizado mantém todo o sistema na mesma temperatura. A ampola de acrílico (Figura 5Aa) é quantitativamente preenchida com uma amostra de magnésia (10 g de massa) .Essa ampola serve como um suporte para a amostra é colocado na célula de calorimetria para assegurar um bom contacto térmico entre a ampola de acrílico e a célula calorimétrica que são feitas a partir de uma fina camada de alumínio.

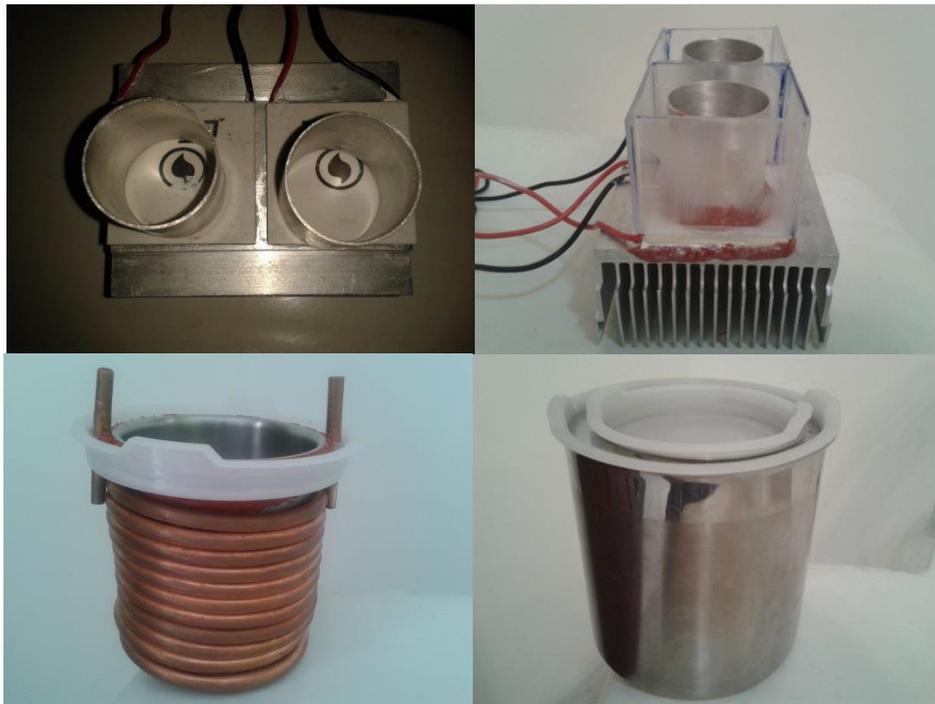


Figura 5A Dispositivos para medição do calor (a) e câmara de estabilização da temperatura (b) do calorímetro desenvolvido.

A Figura 6A mostra o sistema completo de medição da exotermia da reação das amostras. O sistema é composto por um microcomputador para a execução do software de aquisição de dados, de um banho termostaticado para controle da temperatura dentro do calorímetro, de um sistema de aquisição de sinais em tensão elétrica, do controlador e medidor de umidade, do calorímetro e do sistema de isolamento térmico do calorímetro com o ambiente externo.



Figura 6A Sistema para medição de calor isotérmico desenvolvido.