

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

**MECANISMOS DE CONTROLE DA HIDRATAÇÃO DA MAGNÉSIA
VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS**

Léa Fantin Amaral

São Carlos
2009

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

**MECANISMOS DE CONTROLE DA HIDRATAÇÃO DA MAGNÉSIA
VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS**

Léa Fantin Amaral

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

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2009

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

A485mc

Amaral, Léa Fantin.

Mecanismos de controle da hidratação da magnésia
visando sua utilização em concretos refratários / Léa Fantin
Amaral. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
135 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

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

CDD: 620.143 (20^a)

DEDICATÓRIA

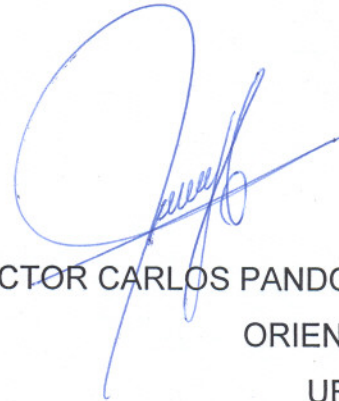
À minha família, em especial a minha avó Neyde.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, USP (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LEA FANTIN AMARAL
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM JUNHO/2009

BANCA EXAMINADORA:



VICTOR CARLOS PANDOLFELLI
ORIENTADOR
UFSCAR

Elisabete Frollini
ELISABETE FROLLINI
USP



JOSÉ DE ANCHIETA RODRIGUES
UFSCAR

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Victor C. Pandolfelli, por sua orientação e sapiência.

À Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade da Pós-Graduação e pela infra-estrutura utilizada.

À CAPES, Alcoa Alumínio e Magnesita S.A., pelo suporte e parceria fornecidos a esse trabalho.

Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) pela colaboração, idéias, conversas e alegrias. Em especial: doutora Ivone Regina de Oliveira e doutor Rafael Salomão.

Aos amigos do IQSC-USP pelos momentos de discussão e aprendizado.

A minha família, pelo apoio, ajuda, compreensão paciência e, sobretudo pelos conselhos.

RESUMO

O constante aumento na produção e no consumo do aço induz a um crescimento nos setores que fornecem seus produtos base, como a indústria de refratários. Sob este ponto de vista, torna-se necessário vencer os diversos desafios existentes que inibem o desenvolvimento de refratários nos quesitos qualidade, desempenho e viabilidade.

O desenvolvimento de refratários com maior durabilidade é de interesse tanto do ponto de vista da siderurgia, como do ponto de vista da indústria de refratários. As maiores empresas de refratários comercializam não somente o material, mas soluções integradas de fornecimento e assistência técnica de seu produto, ou seja, ganham por tonelada de aço vazado e não por refratário vendido.

Neste contexto, o desenvolvimento de refratários contendo MgO tem sido exaustivamente estudado visando obter uma combinação das vantagens relacionadas aos refratários monolíticos (ausência de juntas, facilidade de aplicação, reforma e instalação) às vantagens intrínsecas da magnésia, o MgO como a excelente refratariedade e resistência ao ataque por escórias básicas.

Entretanto, pelo fato da magnésia passar por uma reação altamente expansiva de hidratação quando na presença de água, há limitação quanto a sua utilização em refratários. Se a problemática da reação de hidratação fosse resolvida ou pelo menos melhorada, materiais refratários com melhor desempenho e durabilidade poderiam ser alcançados.

Este trabalho tem dois objetivos 1) Analisar sistemicamente os fatores e/ou componentes do concreto que podem influenciar a hidratação da magnésia e 2) Selecionar aditivos que simultaneamente atuem eficientemente contra a reação de hidratação e que não gerem muitos “efeitos colaterais”, ou seja, aditivos viáveis no que diz respeito à sua futura aplicação.

CONTROL MECHANISMS FOR THE HYDRATION REACTION AIMING ITS USE IN REFRACTORY CASTABLES.

ABSTRACT

The increasing demand in the last years enhanced significantly the steel industry production. As a consequence, most of the aspects regarding its production had to be reviewed aiming an optimum output. Concerning this goal, the reducing in equipments idle time on refractory lining maintenance or replacement can be seen as an interesting technological advantages. Achieve better refractory is an accord named gain-gain for both: steel and refractory industry. For steel industry because the more refractory last, the more steel is produced and in the refractory industry because they can increase the aggregate value of their products. In this context, the development of MgO based monolithic refractory has widespread aiming to achieve a matching of advantages, such as absence of joins, facility of installation and repair, high basic slag corrosion resistance and high refractoriness. However, due to the hydration reaction of magnesia forming $Mg(OH)_2$, its application in refractory area is limited. If this problem would be solved, superior properties for the refractories can be achieved. This work aimed to: 1) Analyze the aspects that could affect the MgO hydration reaction and 2) Highlight additives that could minimize its drawbacks and, at the same time, being viable concerning the real applications.

PUBLICAÇÕES

- 1) AMARAL, L. F. ; OLIVEIRA, I. R. ; SALOMÃO, R. ; FROLLINI, E. ; PANDOLFELLI, V. C. . Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) Hydration. Aceito para publicação, **Ceramics International**, 2009.
- 2) AMARAL, L. F. ; OLIVEIRA, I. R. ; PANDOLFELLI, V. C. . Chelants addition as a magnesia anti-hydration technique. Submetido para publicação em **Ceramics International**.
- 3) AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E; PANDOLFELLI, V.C. Efeito do íon comum na reação de hidratação da magnesia, **Cerâmica**, vol.54, 329, p.49-54, 2008.
- 4) AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E; PANDOLFELLI, V.C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio, **Cerâmica**, vol.53, 328, p.368-372, 2007.
- 5) AMARAL, L. F. ; OLIVEIRA, I. R. ; SALOMÃO, R. ; PANDOLFELLI, V. C. . Quelantes como aditivos anti-hidratação da magnésia. Aceito para publicação, **Cerâmica**, 2009.
- 6) SALOMÃO, R. ; AMARAL, L.F. ; PANDOLFELLI, V. C. . Efeitos da Adição de Cimento de Aluminato de Cálcio na Hidratação do Óxido de Magnésio (MgO). In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2008.
- 7) AMARAL, L.F. ; OLIVEIRA, I. R. ; SALOMÃO, R. ; PANDOLFELLI, V. C. . Quelantes como Aditivos Anti-Hidratação para Magnésia (MgO). In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2008.

8) AMARAL, L.F; OLIVEIRA, I.R.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Chelants to inhibit the hydration of magnesium oxide. Aceito para o UNITCER 2009 a acontecer nos dias 13-16 de outubro em Salvador-Brasil.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação e justificativa.....	1
1.2 Aspectos gerais	2
1.3 Objetivos	4
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Concretos refratários	5
2.2 Concretos refratários contendo MgO.....	6
2.2.1 <i>Propriedades químicas do MgO desejáveis para aplicação em refratários.....</i>	<i>7</i>
2.2.2 <i>Propriedades químicas do MgO indesejáveis para aplicação em refratários.....</i>	<i>8</i>
2.2.3 <i>Principais conseqüências da reação de hidratação da magnésia para sua aplicação em concretos refratários:</i>	<i>10</i>
2.2.4 <i>Procedimentos atualmente empregados para o uso de magnésia em formulações de refratários monolíticos.</i>	<i>11</i>
2.3 Compostos de magnésio	13
2.3.1 <i>A produção do óxido de magnésio.....</i>	<i>13</i>
2.3.2 <i>O sistema magnésio-água</i>	<i>16</i>
2.4 . Mecanismos de hidratação da magnésia	18
2.4.1 <i>Água na fase líquida: Magnésia (s) + Água (l) → Hidróxido (s)</i>	<i>19</i>
2.4.2 <i>Água na fase de vapor: Magnésia (s) + água (g) → Hidróxido (s)</i>	<i>23</i>
2.4.3 <i>Associação dos mecanismos.....</i>	<i>26</i>
2.5 Técnicas de passivação da magnésia.....	27
2.5.1 <i>Modificações na magnésia.....</i>	<i>27</i>
2.5.2 <i>Adição de microsíllica aos sistemas</i>	<i>30</i>
2.6 Variáveis do concreto que influenciam a hidratação	31
2.6.1 <i>Seleção da matéria-prima (fonte de MgO).....</i>	<i>31</i>
2.6.2 <i>Granulometria e pureza</i>	<i>31</i>
2.6.3 <i>A presença de CAC</i>	<i>32</i>
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33

3.1 Materiais utilizados	33
3.2 Metodologia	34
3.2.1 <i>Preparação das suspensões</i>	37
3.2.2 <i>Técnicas utilizadas</i>	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Estudos da reação de hidratação	45
4.1.1 <i>A reação de hidratação em função do tempo</i>	45
4.1.2 <i>Variação da fonte de magnésia</i>	53
4.1.3 <i>Efeito da temperatura na reação de hidratação</i>	58
4.1.4 <i>A Influência do meio de reação na hidratação da magnésia</i>	71
4.1.5 <i>Efeito da presença de CAC</i>	81
4.2 Aditivos anti-hidratação	87
4.2.1 <i>Surfactantes</i>	87
4.2.2 <i>Dispersantes</i>	95
4.2.3 <i>Sílica coloidal</i>	97
4.2.4 <i>Quelantes</i>	99
4.2.5 <i>Fluoretos</i>	113
5 CONCLUSÕES	126
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	128
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Caracterização das matérias-primas utilizadas como fonte de magnésia.	33
Tabela 3.2 Aditivos testados em suspensões de magnésia visando reduzir a hidratação ou os danos gerados no material.	34
Tabela 3.3 Tópico estudado, as respectivas técnicas e a magnésia utilizada .	36
Tabela 4.1 Parâmetros termodinâmicos da reação de hidratação do MgO a 273K.....	59
Tabela 4.2 Constantes de estabilidade química dos complexos de magnésio com os quelantes utilizados.	101

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Produção mundial de aço bruto de 1950 a 2007 [3].....	3
Figura 2.1 Potencial zeta em função do pH do Al_2O_3 e MgO [11].	9
Figura 2.2 Esquemática da expansão gerada devido à formação do hidróxido dentro do concreto [12].....	10
Figura 2.3 Fotos representativas dos efeitos da hidratação da magnésia em concretos refratários.	11
Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg/H_2O a $25^\circ C$ [21].....	16
Figura 2.5 Características das soluções de MgO e $Mg(OH)_2$ em água pura [21].	18
Figura 2.8 Esquemas da etapa determinante da velocidade de reação de hidratação propostos por Mikahil [25] e Brindley [26,27].....	24
Figura 2.9 Mecanismo de hidratação proposto por Kitamura et al. mostrando a reação controlada inicialmente quimicamente e posteriormente pela difusão [14].	25
Figura 2.10 Magnésia hidratada a) em água pura: precipitação heterogênea da magnésia b) em solução de acetato: precipitação homogênea [18].	29
Figura 3.1 Esquemática dos três aspectos a serem analisados: hidratação, expansão e trincamento e as técnicas mais comumente utilizadas durante o trabalho para avaliar cada aspecto.	35
Figura 3.2 Calorímetro utilizado para a medida de exotermia da reação de hidratação.	39
Figura 3.3 Ilustração da técnica de expansão volumétrica aparente, EVA.	40
Figura 4.1 Representação esquemática das etapas que precedem a precipitação do $Mg(OH)_2$, ou seja, as etapas de protonação e dissolução da magnésia e o respectivo potencial zeta das partículas.	46

Figura 4.2 Potencial zeta e condutividade em função do tempo para uma suspensão de magnésia.....	47
Figura 4.3 Temperatura e pH em função do tempo para uma suspensão de magnésia.....	48
Figura 4.4 Taxa da temperatura e da concentração de OH^- em função do tempo.	49
Figura 4.5 Energia de ativação em função das etapas da reação de hidratação em três situações hipotéticas: a) Sem nenhuma intervenção b) Com adição de algum catalisador e c) adicionando algum retardante.	51
Figura 4.6 Grau de hidratação, EVA e Resistência mecânica em função do tempo para amostras de sinter de MgO ($\text{M20} < 45\mu\text{m}$).....	52
Figura 4.7 Esquema representativo da variação da microestrutura do material com o decorrer dos dias.	53
Figura 4.8 Comparação entre a EVA em função do tempo referente à hidratação da magnésia cáustica e do sinter de magnésia ($\text{M30} < 45\mu\text{m}$).	54
Figura 4.9 Esquematisação das partículas: a) de magnésia cáustica policristalinas e b) do sinter de magnésia monocristalinas. Apresentam tamanhos próximos, mas possuem diferentes reatividades.	55
Figura 4.10 Potencial zeta em função do tempo em valores absolutos.....	56
Figura 4.11 Potencial zeta em função do tempo normalizado pelo valor inicial.	56
Figura 4.12 Grau de hidratação e EVA para amostras dos três diferentes tipos de magnésias sinetrizadas.	57
Figura 4.13 Fluidez e Viscosidade para amostras de três diferentes magnésias sinterizadas.	58
Figura 4.14 Gráfico esquemático da variação das constantes de velocidade da reação direta (k_1) e da reação inversa (k_2) causada pelo aumento da temperatura.	61

Figura 4.15 Medidas de condutividade em função do tempo para diversas temperaturas.....	63
Figura 4.16 Etapas da reação de hidratação (dissolução/precipitação) para o MgO esquematicamente representadas.	65
Figura 4.17 Tempo para início da precipitação, velocidade de precipitação e condutividade máxima em função da temperatura.....	66
Figura 4.18 Tempo para início da precipitação, velocidade de precipitação e condutividade máxima em função da temperatura com as respectivas linhas de tendência.	67
Figura 4.19 Módulo de armazenamento (G') em função do tempo para suspensões de magnésia cáustica em diferentes temperaturas.....	68
Figura 4.20 Módulo de armazenamento, G' , e condutividade em função do tempo para diferentes temperaturas (40° e 50°C).....	68
Figura 4.21 Diferentes concentrações de dispersante e sua influencia na condutividade das suspensões.	69
Figura 4.22 Condutividade máxima atingida (C_M) e tempo para a condutividade máxima (T_{CM}) em função do teor de dispersante utilizado nas suspensões.	70
Figura 4.23 Evolução de calor da reação.....	73
Figura 4.24 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$), Expansão Volumétrica Aparente (EVA) e temperatura máxima atingida ($T_{MÁX}$) em função do teor de MgCl_2 para suspensões de magnésia cáustica.....	74
Figura 4.25 Competição entre a efetividade da barreira aniônica e a supersaturação do meio causada pela presença de Mg^{2+}	75
Figura 4.26 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$) e temperatura máxima atingida ($T_{MÁX}$) em função da concentração de MgSO_4	77
Figura 4.27 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$), temperatura máxima atingida ($T_{MÁX}$) e Expansão Volumétrica Aparente (EVA) em função do teor de CaCl_2	78

Figura 4.28 Competição entre a efetividade da barreira e a supersaturação para o CaCl_2 .	78
Figura 4.29 Expansão Volumétrica Aparente (EVA) para MgCl_2 e CaCl_2 .	79
Figura 4.30 Tempo até atingir a temperatura máxima ($TT_{\text{MÁX}}$) para MgCl_2 , MgSO_4 e CaCl_2 .	79
Figura 4.31 Expansão volumétrica aparente (EVA), temperatura máxima atingida e o tempo para que fosse atingida essa temperatura ($T_{\text{MÁX}}$ e $TT_{\text{MÁX}}$) em função do teor de KOH.	80
Figura 4.32 Esquema dos dois sistemas investigados para estudar o efeito do cimento na hidratação da magnésia.	82
Figura 4.33 Perda de massa em função da temperatura para amostras Al_2O_3 -CAC com teor crescente de CAC para 1 e 7 dias de cura.	83
Figura 4.34 Taxa de secagem de amostras Al_2O_3 -CAC com teor crescente de CAC para 1 e 7 dias de cura.	83
Figura 4.35 Quantidade de hidrato para cada teor de CAC nas suspensão Al_2O_3 -CAC.	84
Figura 4.36 Taxa de secagem em função da temperatura das amostras MgO -CAC com teor crescente de CAC para a) 1 dia de cura e b) 7 dias de cura.	85
Figura 4.37 Quantidade de hidróxido e/ou hidratos do CAC para amostras de MgO com teores crescentes de CAC após 7 dias de cura.	86
Figura 4.38 Representações esquemáticas dos possíveis tipos de surfactantes	87
Figura 4.39 Exemplo de micela formada em um solvente polar.	88
Figura 4.40 Representação esquemática de estrutura de micela reversa criada na presença de surfactante aniônico e magnésia.	88
Figura 4.41 EVA e grau de hidratação em suspensões de sínter $\text{M30}<45\mu\text{m}$ sem CAC na presença de diversos teores de um surfactante não-iônico.	89

Figura 4.42 Grau de hidratação de suspensões de sínter M30 < 45µm na presença de surfactantes aniônicos.....	90
Figura 4.43 Expansão volumétrica aparente de amostras de M30 <45µm na presença de surfactantes aniônicos.....	90
Figura 4.44 Grau de hidratação e expansão volumétrica aparente de suspensões de magnésia cáustica na presença de Sokalan PA40 hidratadas por 7 dias a 50°C.	92
Figura 4.45 Perda de massa de suspensões de M20<45microns hidratadas em autoclave na presença de diferentes teores de Sokalan PA40.....	93
Figura 4.46 Taxa de perda de massa de suspensões de M20<45microns hidratadas em autoclave na presença de Sokalan PA40.....	93
Figura 4.47 Expansão volumétrica aparente em função do teor de diversos dispersantes para suspensões de sínter M30 <45µm com CAC hidratadas por 7 dias a 50°C.....	96
Figura 4.48 Grau de hidratação em função do teor de diversos dispersantes para suspensões de sínter M30 <45µm com CAC hidratadas por 7 dias a 50°C.	96
Figura 4.49 Adição de sílica coloidal líquida a suspensões de sínter M20<45µm (sem CAC) após cura a 50°C por 7 dias.	98
Figura 4.50 Adição de sílica coloidal sólida em suspensões de sínter M20<45microns (sem CAC) e curadas por 7dias a 50°C.....	98
Figura 4.51 Expansão volumétrica aparente para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes, após 7 dias de hidratação (com 5%p CAC).	103
Figura 4.52 Expansão volumétrica aparente para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes, após 7 dias de hidratação (sem CAC).....	104
Figura 4.53 Potencial zeta em função do tempo para suspensões (12,5%p) de sínter M20 <45µm (sem CAC) na presença dos aditivos.....	106

Figura 4.54 EVA, grau de hidratação e fotografias de suspensões de sínter M20<45µm com 0,3%p de aditivos (sem CAC) curados 7 dias a 50°C.....	107
Figura 4.55 MEV de suspensões de sínter de magnésia, na ausência de aditivos e na presença de ácido cítrico e EDTA.	108
Figura 4.56 EVA e grau de hidratação e fotografias para suspensões de sínter M20 <45µm (com 5%p de CAC), teor de quelante 0,3%p após 7 dias de cura.	109
Figura 4.57 Perda de massa em função da temperatura da amostra para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes e após hidratação por 7 dias a 50°C e com 5%p de CAC.....	110
Figura 4.58 Taxa de perda de massa em função do tempo para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes e após hidratação por 7 dias a 50°C e com 5%p de CAC	110
Figura 4.59 Evolução do grau de hidratação em função do tempo de cura (a 50°C) para suspensões de magnésia com diferentes quelantes (com 5%p de CAC).....	111
Figura 4.60 Evolução da expansão volumétrica aparente em função do tempo de cura (a 50°C) para suspensões de magnésia com diferentes quelantes (com 5%p de CAC).....	111
Figura 4.61 Evolução da resistência mecânica em função do tempo de cura (a 50°C) para suspensões de magnésia com diferentes quelantes (com 5%p de CAC).....	112
Figura 4.62 Expansão volumétrica aparente em função do teor de LiF para suspensões de sínter de magnésia (M20) 88%p de sólidos com e sem a presença de 5%p de CAC hidratadas por 7 dias 50°C.....	114
Figura 4.63 Fotos do trincamento das amostras em função do teor de LiF para suspensões de sínter de magnésia (M20) 88%p de sólidos com e sem a presença de 5%p de CAC, hidratadas por 7 dias 50°C.....	114

Figura 4.64 Tensões geradas durante a hidratação da magnésia: Hidratação e saída de água.	115
Figura 4.65 Suspensões de magnésia (M20) curadas em diferentes condições.	116
Figura 4.66 Gráfico esquemático da variação da quantidade de água em função do tempo de cura.	118
Figura 4.67 Grau de hidratação em função do teor de diferentes compostos de lítio e flúor.....	119
Figura 4.68 EVA em função do teor de diferentes compostos de lítio e flúor.	120
Figura 4.69 Imagens das amostras de magnésia hidratadas por 7 dias (50°C a 70% umidade) na presença de sais de lítio e flúor.....	120
Figura 4.70 Perfil de saída de água das amostras de magnésia hidratadas por 7 dias (50oC a 70% umidade) na presença de sais de lítio e flúor.	121
Figura 4.71 Diagrama de Pourbaix para o lítio evidenciando a possível formação de LiOH em pHs altamente básicos.....	122
Figura 4.72 Microscopia eletrônica de varredura de amostras de magnésia hidratadas na ausência e na presença de LiF, MgF ₂ e Li ₂ CO ₃	123
Figura 4.73 Atuação dos compostos de lítio no sistema MgO-H ₂ O.	124

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

ΔH - Variação de entalpia

ΔS - Variação da entropia

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

η - Viscosidade

k - Constante de velocidade

k1 - Constante de velocidade da reação de hidratação

k2 - Constante de velocidade da reação de desidratação

Ea - Energia de ativação

R - Constante geral dos gases

D - Taxa de decaimento da condutividade

T_{CM} - tempo para a condutividade máxima

C_M - Condutividade máxima

G' - Módulo de armazenamento

$T_{MÁX}$ - Temperatura máxima

$TT_{MÁX}$ - Tempo para a temperatura máxima

Cit SD - Citrato de sódio

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EDTA SD- Ácido etilenodiamino tetra-acético sódico

AT - Ácido tartárico

AC - Ácido cítrico

Cit AM - Citrato de amônio

AO – Ácido oxálico

%p. – Porcentagem em peso

min – Minutos

K_{est} – Constante de estabilidade

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e justificativa

O constante aumento na produção de aço está diretamente relacionado ao desenvolvimento da tecnologia siderúrgica. Devido à importância dos materiais refratários para a indústria siderúrgica, sempre houve uma estreita relação entre os fabricantes de aço e de refratários. A necessidade de fabricar aços de alta qualidade e com baixos custos de produção requer a utilização de refratários com alta qualidade e desempenho. Essa exigência vem gerando um volume considerável de investimentos por parte das indústrias cerâmicas, visando modernizar suas instalações para que possam produzir refratários que atendam às necessidades de seus consumidores.

Uma análise de mercado indica uma forte tendência de aumento proporcional no consumo de refratários mais nobres. Dentre esses, destacam-se os concretos refratários, cuja utilização vem crescendo devido às suas vantagens sobre os refratários pré-formados. Os concretos dispensam o grande número de juntas de expansão, a moldagem (pois podem ser conformados *in-situ*) e são secos e queimados durante o uso, o que representa economia de energia.

Dentre os concretos refratários, um grande desafio das indústrias é a produção de concretos mais resistentes ao ataque por escórias básicas, ou seja, concretos com elevado teor de matérias primas básicas como o óxido de magnésio (MgO) e o óxido de cálcio (CaO). Entretanto, uma vez que essas matérias primas entram em contato com a água, se hidratam rapidamente gerando os hidróxidos de magnésio e de cálcio, respectivamente. Quando a água é ligada ao óxido formando hidróxido, a forma cristalina é modificada de CFC (cúbico de face centrada) para HC (hexagonal compacta). A mudança na densidade das fases cristalinas gera tensões dentro da estrutura do concreto podendo levá-lo à ruptura.

Alternativas para a passivação desses óxidos têm sido estudadas e apresentam um desafio tecnológico na área de concretos refratários pré-

moldados. Existem basicamente três maneiras de tornar essas alternativas aplicáveis: 1) impedir quimicamente a reação 2) impedir mecanicamente a expansão e a conseqüente geração de trincas e 3) utilizar como fonte de magnésia o espinélio pré-formado.

Apesar de muitos estudos tanto sobre mecanismos e as variáveis da reação de hidratação desses óxidos como de técnicas para aliviar seus efeitos deletérios no concreto, a literatura ainda é escassa em termos de resultados satisfatórios. Portanto, um estudo mais aprofundado de como a magnésia se hidrata, quais e como os componentes que influenciam essa reação torna-se necessário para encontrar métodos possíveis e viáveis de controlá-la e/ou de reduzir seus efeitos deletérios nos concretos.

1.2 Aspectos gerais

Materiais refratários, segundo a ABNT [1], são todos os materiais naturais ou manufaturados, geralmente não-metálicos e inorgânicos, os quais, em condições especiais de uso, podem suportar carga, ataque químico e corrosão sem se deformar ou fundir. Dessa forma, a produção de inúmeros materiais que envolvem condições agressivas de operação, como a produção de ferro ou de aço, está atrelada ao desenvolvimento e a tecnologia de materiais refratários, sendo a indústria siderúrgica a maior consumidora de refratário, comprando aproximadamente 80% do refratário produzido [2].

A produção mundial de aço bruto, conforme mostra a Figura 1.1 está em grande ascensão desde meados de 1990 e a expectativa era que este cenário se propague pelos próximos anos [3]. Entretanto, essa perspectiva está sendo modificada tendo em vista a crise mundial que teve início no segundo semestre do ano de 2009.

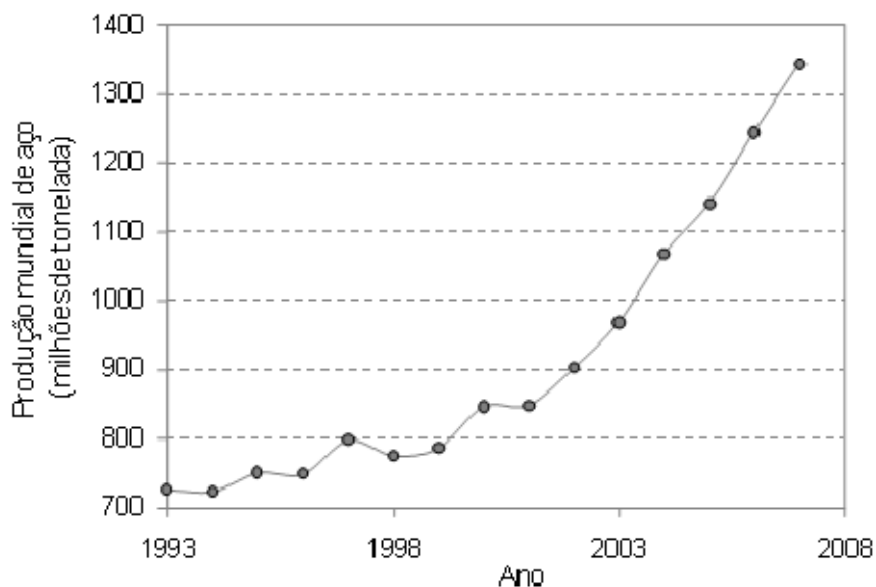


Figura 1.1 Produção mundial de aço bruto de 1950 a 2007 [3].

Além disso, há uma forte tendência de aumento proporcional no uso de refratários mais nobres em relação ao total. Aspecto este que tem contribuído para a diminuição do consumo de refratários por tonelada de aço produzido (de 25Kg/ton na década de 70 para 8-10Kg/ton nos dias atuais) e o conseqüente aumento do seu valor agregado [4].

Embora os requisitos dos refratários variem de acordo com sua aplicação, o sucesso para o projeto de um refratário engloba basicamente quatro parâmetros: preço de aquisição, o custo de instalação, a qualidade e a parada de equipamento. Sendo assim, o sucesso de um refratário não está associado unicamente à redução do preço de aquisição, e, portanto, reduzir o custo de instalação bem como o tempo de parada dos equipamentos (para reparo e troca de refratário) pode ser um grande aliado para o desenvolvimento de um projeto bem sucedido.

Levando em consideração estes aspectos, entende-se o grande sucesso atribuído atualmente aos refratários monolíticos conformados *in-situ* para reparos de fornos em geral, pois possuem maior custo de aquisição, mas a facilidade de instalação e a redução de tempo de parada dos equipamentos acabam viabilizando sua utilização. Peças de refratários monolíticos pré-

moldadas como, por exemplo, sede se válvula e plugs, possuem grande aplicabilidade pela liberdade de design.

Na área de concretos refratários, sejam pré-moldados ou conformados *in-situ*, alguns tópicos se destacam em termos de pesquisa e desenvolvimento: otimização do processo de secagem, o uso de ligantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio, a adição de diferentes fontes de carbono e concretos contendo óxido de magnésio (MgO) [5]. Esse último ponto desperta bastante interesse da indústria de refratários brasileira, tendo em vista sua elevada capacidade de produção de magnésia (5º lugar do mundo) e a abundância de Magnesita, precursora da magnésia, em terras brasileiras (4ª maior reserva do mundo)[6].

1.3 Objetivos

Neste trabalho foram estabelecidos dois objetivos:

(a) Analisar sistemicamente os fatores e/ou componentes do concreto que podem influenciar na hidratação da magnésia tais como o tempo, a fonte de magnésia, a temperatura, a presença de íons como o Mg^{2+} , o Ca^{2+} e o OH^- e a presença de cimento de aluminato de cálcio (CAC).

(b) Selecionar aditivos que simultaneamente atuem eficientemente contra a reação de hidratação e que não gerem muitos “efeitos colaterais”, ou seja, aditivos viáveis no que diz respeito à sua futura aplicação. Tais aditivos são subdivididos em quelantes, dispersantes, surfactantes, fluoretos e sílica coloidal.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Concretos refratários

Concretos refratários podem ser sucintamente descritos como uma suspensão aquosa com alto teor de sólidos, composta pela combinação de partículas finas (0,1 a 100 μm), grosseiras (100 a 8000 μm), agente ligante, dispersante e água.

São considerados como materiais bifásicos, compostos por matriz (água + partículas menores que 100 μm) onde ocorre predomínio dos fenômenos de superfície, e por agregados (partículas maiores que 100 μm), onde se tem basicamente o domínio dos fenômenos de massa. A matriz é considerada como a parte crítica com respeito às reações químicas que ocorrem no concreto tanto à verde, como em temperaturas elevadas.

Do ponto de vista da quantidade de agregados e matriz, o concreto refratário deve ser formulado visando obter distribuição granulométrica e densidade de empacotamento otimizadas. A quantidade de água no concreto deve ser sempre minimizada para a sua aplicação, pois além de dificultar a etapa de secagem do concreto, quando evaporada, resulta em porosidade residual. Para reduzir o teor de água e dispersar as partículas do concreto conferindo boas propriedades reológicas (como fluidez e trabalhabilidade), são utilizados aditivos que atuam na superfície das partículas melhorando sua dispersão [7].

Os concretos são conformados no local da aplicação ou pré-formados e por isso é imprescindível a utilização de um sistema ligante, seja ele hidráulico ou não. Dentre eles se destaca o cimento de aluminato de cálcio, cuja atuação é similar à do cimento portland (cimento utilizado em construção civil), mas possui elevada refratariedade [8]. Com o objetivo de minimizar ou substituir o cimento de aluminato de cálcio, sistemas alternativos de ligantes ou com ultra baixo teor de cimento são exaustivamente estudados, como por exemplo, a utilização da alumina hidratável e sílica coloidal [9].

Existem concretos de vários sistemas e para as mais variadas aplicações, dependendo das propriedades mais relevantes para cada uso. O revestimento de painéis de aço, por exemplo, é efetuado por vários tipos de refratários (moldados *in-situ* e pré-moldados), sendo cada um deles utilizado para o revestimento de uma área específica, uma vez que cada região da panela tem solicitações mecânicas e químicas distintas.

Devido à grande demanda de desenvolvimento de concretos refratários com excelência no desempenho, avanços em concretos do sistema magnésia são de grande interesse da indústria de refratários já que esta matéria-prima confere inúmeras vantagens aos refratários.

2.2 Concretos refratários contendo MgO

Dois grandes avanços na área de refratários responsáveis pelo aumento de desempenho são: tijolos refratários de magnésia e magnésia-carbono e o avanço da produção e instalação dos refratários monolíticos [10]. Dessa forma, observa-se que aliar as vantagens de instalação e de desempenho dos monolíticos às excelentes propriedades do MgO certamente resultará em um grande impacto no setor de refratários.

O MgO pode ser introduzido na formulação do concreto de duas formas: a) Adição da própria magnésia como, por exemplo, em um sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ou b) Adição de espinélio pré-formado, como no caso $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Espinélio}$ [8]. Um grande desafio na tecnologia de refratário está relacionado ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, que possibilita a formação de espinélio *in-situ*, maximizando as propriedades do refratário.

Portanto, torna-se relevante e de grande importância, um estudo das propriedades do óxido de magnésio desejáveis e as indesejáveis para aplicação em concretos refratários.

2.2.1 Propriedades químicas do MgO desejáveis para aplicação em refratários

As propriedades químicas do MgO que o faz desejado pela indústria de refratários a ponto do consumo de 70-80% de todos os compostos de magnésio disponíveis serem destinados à produção de refratários são:

2.2.1.1 Força de ligação

As fortes ligações químicas iônicas no óxido de magnésio são responsáveis pela sua elevada temperatura de fusão (2.800°C) e por isso possibilitam a produção de refratários com elevada refratariedade.

2.2.1.2 Basicidade

Como o desgaste nas linhas de escórias é alto devido à corrosão, deseja-se materiais com baixa reatividade a esse tipo de ambiente. Por ser um óxido básico, o MgO não reage, ou reage pouco, com os óxidos presentes nas escórias de aciaria (que também são básicas).

2.2.1.3 Espinelização *in-situ*

A presença de MgO em concretos aluminosos (ou seja, na presença de Al_2O_3) em determinadas condições de temperatura e composição desencadeia a reação de espinelização. A fase formada nesta reação, o espinélio, é

caracterizada por apresentar elevada resistência ao choque térmico, elevada refratariedade (ponto de fusão de 2.135°C) e resistência à corrosão.

Além da hidratação da magnésia, alguns outros fatores limitam a espinelização *in-situ*, como a expansão gerada pela própria espinelização e a influência do MgO na reologia do concreto [8]. Essas três dificuldades estão sendo contornadas utilizando-se magnésias menos reativas, adição de pequena quantidade de microsílca (formação de fase líquida que acomoda a expansão gerada pela espinelização) e utilização de dispersantes de alta eficiência (para melhorar a fluidez e a trabalhabilidade). O espinélio também pode ser adicionado diretamente à formulação, mas suas propriedades são maximizadas quando a reação ocorre na matriz do concreto.

2.2.2 Propriedades químicas do MgO indesejáveis para aplicação em refratários

Apesar de todas as vantagens do MgO para concretos refratários apresentadas anteriormente, deve-se considerar as propriedades químicas responsáveis pela limitação na aplicação de MgO em concretos refratários.

Um dos principais motivos que faz o óxido de magnésio ser de grande interesse para as indústrias de refratários -sua característica altamente básica- é o motivo que restringe sua aplicação, pois na presença de água (seja ela líquida ou em vapor) o óxido de magnésio, assim como qualquer outro óxido básico, reage formando seu hidróxido, pois a água é mais ácida que ele:



A Figura 2.1 apresenta o potencial zeta em função do pH para dois óxidos que se diferem em acidez e basicidade. O potencial zeta para compostos inorgânicos insolúveis é um indicativo do caráter ácido ou básico. Observa-se que o ponto de carga zero da magnésia quando em suspensão de água pura é próximo a 11, sugerindo que a água só passa a atuar como base frente à

magnésia acima deste pH, ou seja, quando a concentração de íons hidroxila, $[\text{OH}^-]$, dissolvidos na água for próximo a 0,01mol/L. As equações apresentadas abaixo (de 2.2 a 2.4) representam as reações que ocorreriam na superfície da magnésia em diferentes pHs.

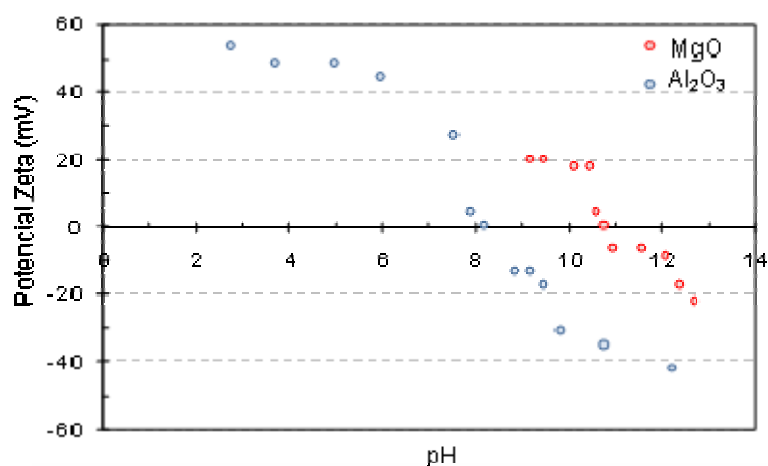
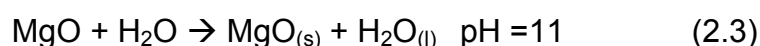


Figura 2.1 Potencial zeta em função do pH do Al_2O_3 e MgO [11].

Em pHs < 11 , a água atua como ácido e a magnésia como base e portanto a superfície da magnésia encontra-se carregada positivamente (Equação 2.2) apresentando potencial zeta positivo (Figura 2.1). No ponto de carga zero da magnésia, sua superfície está neutra do ponto de vista elétrico (Equação 2.3), responsável pelo módulo próximo a zero do potencial zeta nas proximidades do pH 11 (Figura 2.1). Ao ultrapassar o pH 11, a água passa a atuar como base, tornando a superfície da magnésia negativa (Equação 2.4), justificando os valores negativos apresentados na Figura 2.1 para seu potencial zeta.

Esta característica que torna o MgO diferente da alumina, cujo ponto de carga zero é próximo de 8, também é a responsável pela sua forte tendência à hidratação.

Além disso, a dispersão da magnésia na presença de outros compostos como alumina e sílica é dificultada, pois cada óxido possui uma carga no pH do concreto, tornando difícil a seleção de um dispersante que atue na superfície de todos os óxidos simultaneamente.

2.2.3 Principais conseqüências da reação de hidratação da magnésia para sua aplicação em concretos refratários:

O óxido de magnésio tem uma estrutura cristalina cúbica cuja densidade é de $3,58\text{g/cm}^3$ e o hidróxido possui estrutura cristalina hexagonal e por isso possui densidade menor: $2,4\text{g/cm}^3$. Dessa forma, a formação de hidróxido de magnésio leva a uma expansão volumétrica que tensiona a estrutura, gerando trincas e danos mecânicos ao material (Figura 2.2).

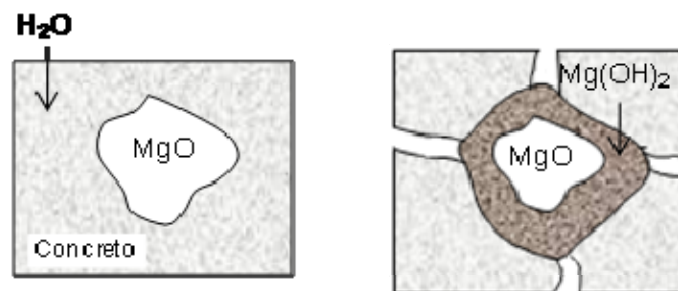


Figura 2.2 Esquemática da expansão gerada devido à formação do hidróxido dentro do concreto [12].

A magnésia, quando hidratada no concreto, promove uma série de danos, desde a formação de pequenas trincas até a completa desintegração do material [13], sendo que um dos principais fatores que influencia nos danos gerados é a matéria-prima utilizada. A hidratação da magnésia eletrofundida (monocristalina) não é pronunciada e não desintegra o material. Por outro lado,

a utilização de magnésias policristalinas mais reativas, leva a uma reação bastante exotérmica e que pode ocasionar a desintegração do material, conhecida por *dusting phenomena* [14]. A Figura 2.3 ilustra os danos causados no concreto pela presença de magnésia.

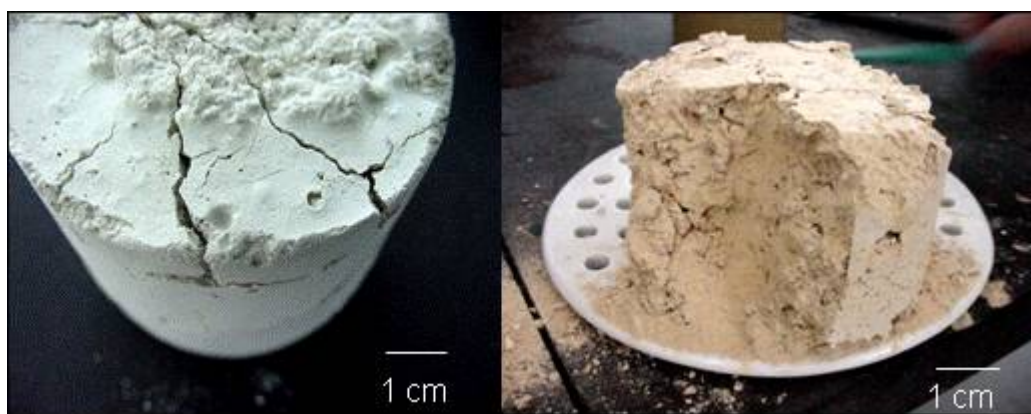


Figura 2.3 Fotos representativas dos efeitos da hidratação da magnésia em concretos refratários.

2.2.4 Procedimentos atualmente empregados para o uso de magnésia em formulações de refratários monolíticos.

2.2.4.1 Seleção da matéria-prima.

As condições de calcinação da magnesita (precursora da magnésia) influenciam diretamente na reatividade da magnésia obtida; quanto maior a temperatura e o tempo de calcinação, menor a reatividade da magnésia. Entretanto, quanto maior o gasto energético para a preparação da magnésia, maior seu valor agregado e, portanto, maior a inviabilidade econômica para sua utilização em refratários.

2.2.4.2 Granulometria do MgO

Magnésias mais finas tendem a se hidratar mais rapidamente devido à elevada área superficial. A princípio, a utilização de magnésias grosseiras não gera grande expansão do ponto de vista da hidratação da magnésia. Entretanto, é de interesse tecnológico viabilizar a utilização de magnésia na matriz dos concretos, a fim de maximizar suas propriedades e facilitar a espinelização *in situ*.

2.2.4.3 Quantidade adicionada de MgO.

Quanto maior a quantidade adicionada de magnésia, maior a quantidade de hidróxido e maiores os danos causados. O limite da quantidade é imposto pela resistência mecânica que o material tem de suportar por causa da tensão gerada pelo crescimento do hidróxido [15].

2.2.4.4 Utilização de espinélio pré-formado.

Conforme citado anteriormente, a adição de espinélio não gera problemas relacionados à expansão da magnésia, mas obviamente não induz a formação de espinélio *in-situ*. Para que tal reação ocorra é necessário o uso de MgO e o rendimento da reação de espinelização será acentuado com o aumento da reatividade das fontes de magnésia e de alumina utilizadas.

2.3 Compostos de magnésio

Além da área de refratários, a hidratação da magnésia é estudada em outras áreas, pois essa reação é de grande importância para a aplicação do magnésio (Mg) e de seus respectivos óxido e hidróxido: MgO e Mg(OH)₂. Na presença de ambiente úmido, a forma mais estável do Mg é como hidróxido de magnésio. Dessa forma, estudos que visam a utilização de Mg metálico devem prevenir sua oxidação a MgO e posteriormente à Mg(OH)₂. Já os estudos que visam a utilização do MgO devem reduzir a formação de hidróxido, enquanto as pesquisas voltadas para a utilização do Mg(OH)₂ avaliam essa reação para obter cristais de hidróxido da forma desejada (e maximizada) para se evitar a aplicação específica [16-20].

Dessa forma, torna-se necessário um maior entendimento de como o óxido de magnésio é obtido já que os parâmetros de obtenção do MgO influenciam diretamente em sua hidratação. Além disso, o sistema Mg/H₂O será analisado para encontrar possíveis soluções para a reação de hidratação.

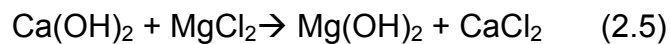
2.3.1 A produção do óxido de magnésio

Existem no mercado diversos tipos de magnésias, das mais diferentes granulometrias, purezas e reatividades que são produzidas a partir de dois processos principais: 1) A partir da água do mar, sendo esta rica em sais de magnésio, como o cloreto de magnésio, MgCl₂ e 2) A partir da calcinação da magnesita (MgCO₃). No Brasil, a magnésia é obtida a partir da magnesita, mas em alguns países da Ásia e Japão a principal produção é da água do mar.

Cada um dos métodos serão sucintamente apresentados a seguir:

2.3.1.1 A partir da água do mar

A água primeiramente é limpada por um processo de decantação e clarificação para a retirada de impurezas e de areia. Em seguida, adiciona-se Ca(OH)_2 ocorrendo a reação a seguir



Os cristais de hidróxido são filtrados e lavados com água pura. A partir da desidratação desse hidróxido (em temperaturas de até aproximadamente 900°C) é obtido o MgO , conforme a seguinte equação:



Esse óxido de magnésio é altamente reativo e pouco denso (2g/cm^3), e por isso é submetido a um processo adicional de prensagem (briquetagem), seguido de sinterização (temperaturas de aproximadamente 2.000°C) que o tornará menos reativo e mais denso ($3,4\text{g/cm}^3$). Cada litro de água do mar produz aproximadamente 2 g de MgO .

2.3.1.2 A partir da Magnesita, MgCO_3

O minério magnesita é um carbonato de magnésio que ocorre na natureza acompanhado de outros carbonatos (de cálcio, manganês e ferro), óxidos (de ferro) e silicatos diversos (principalmente talco). Sua calcinação se processa em alta temperatura, a qual é determinante para suas propriedades frente a hidratação.

Pode-se obter duas classes gerais de MgO a partir da calcinação da magnesita: a magnésia cáustica e o sinter de magnésia.

A magnésia cáustica é obtida por um único processo térmico de calcinação da magnesita a temperaturas que variam de 800 a 1000°C [16]. Devido à sua alta reatividade, não pode ser utilizada na produção de refratários e por isso sua maior aplicação é voltada para a área da agricultura.

O sínter magnesiano e a magnesita calcinada a morte, são obtidas a partir de um duplo processo térmico: a calcinação e a sinterização. A calcinação é realizada em temperaturas de aproximadamente 800°C e é seguida de uma prensagem (briquetagem). O material prensado é sinterizado a temperaturas elevadas (1800 a 2000°C), obtendo-se uma magnésia conhecida por “magnesita calcinada a morte”. Para a obtenção do sínter magnesiano, esta magnésia é britada e classificada.

A empresa Magnesita Refratários S.A (fornecedora das magnésias estudadas neste trabalho) produz dois tipos distintos de sínter magnesiano e em diversas granulometrias, que são obtidos a partir de minérios oriundos de minas e tratamentos diferentes e por isso possuem propriedades químicas distintas:

- . Sínter M-20: teor de MgO de 95%
- . Sínter M-30: teor de MgO de 98%

Esse tratamento térmico a elevadas temperaturas faz com que as imperfeições da estrutura gerada na calcinação sejam eliminadas, resultando uma estrutura com cristais maiores, menos contornos de grão e menor área superficial.

Além desses dois tipos de magnésias (cáustica e sinter) também se produz o MgO eletrofundido que é obtido pela eletrofusão em fornos de arco elétrico do sínter magnesiano. Por serem monocristalinos, possuem baixíssima reatividade e são bem mais caros, não sendo utilizados para a produção de refratários monolíticos espinelizados *in-situ*.

2.3.2 O sistema magnésio-água

A Figura 2.4 apresenta um diagrama de equilíbrio potencial-pH, conhecido também por diagrama de Pourbaix, para o sistema magnésio-água a 25°C. Esse gráfico mostra as espécies estáveis termodinamicamente em diferentes ambientes químicos no que diz respeito a pH e corrosão.

Pode-se observar que em toda a escala de pHs o magnésio tem grande afinidade para reagir com a água, ou seja, o magnésio metálico é um metal básico e um poderoso agente redutor (com um potencial de redução, E_0 , de aproximadamente -2,5eV). Dessa forma, na presença de água, o magnésio na forma metálica oxida formando íons Mg^+ e Mg^{2+} , enquanto os íons H^+ da água são reduzidos a $H_{2(g)}$. Portanto, torna-se muito difícil obter magnésio metálico sem que ocorra a formação do óxido e, em meios alcalinos, esse óxido reage formando hidróxido. A formação do hidróxido neste caso funcionaria como um coating, protegendo o magnésio da corrosão. As condições para a formação desse filme dependem da natureza da solução e da natureza das impurezas no metal.

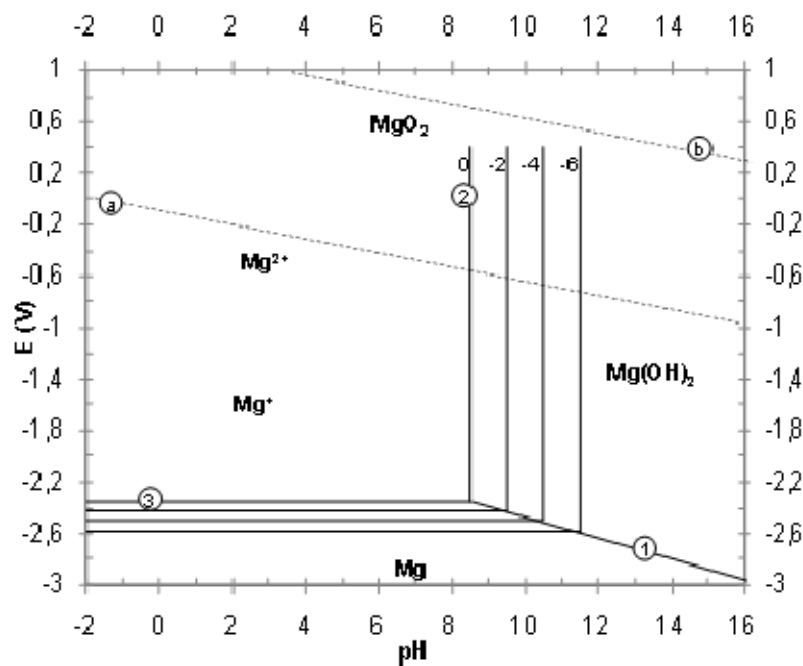


Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg/H₂O a 25°C [21].

A entalpia de formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 25°C (-142.580cal/mol) é menor que a entalpia de formação do MgO anidro (-136.130cal./mol), i.e. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é termodinamicamente mais estável que MgO . Dessa forma, o óxido será teoricamente hidratado de acordo com a reação $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$, na qual há uma variação de entalpia de $\Delta H = -6.450 \text{ cal/mol}$, sendo, portanto, uma reação exotérmica [21]. Os dados termodinâmicos para magnésias oriundas de diferentes fontes são iguais, mas a cinética de hidratação, ou seja, a velocidade com que a reação ocorre, é significativamente influenciada pela quantidade de defeitos que a estrutura possui. Dessa forma, a hidratação é rápida quando magnésias mais reativas como a magnésia cáustica são utilizadas, mas é muito lenta para variedades densas de magnésia preparadas por elevadas temperaturas, como é o caso da magnésia eletrofundida.

Além disso, conforme esperado, a concentração de íons OH^- é determinante para a formação do hidróxido de magnésio, uma vez que deixa o meio básico favorecendo a formação de hidróxidos. Na Figura 2.5 está representado a influencia do pH na solubilidade do MgO e do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pode ser observado que a saturação da água pura pelos íons Mg^{2+} e OH^- a 25°C ocorre em uma concentração de $2,80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ em íons OH^- , que corresponde ao pH de 10,45 e em concentração de $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de íons Mg^{2+} . A solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode ser calculada a partir desses dados e é $6,52 \text{ mg/L}$.

Esse valor para a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ está de acordo com os valores experimentais encontrados na literatura, mas vale ressaltar que ele depende de alguns fatores como: temperatura e presença de outras substâncias. O gráfico sugere que nessas condições de hidratação (25°C e em pHs inferiores a 10,45) não é possível que ocorra a precipitação de hidróxido, pois não há hidroxilas suficientes para atingir a concentração de saturação do hidróxido.

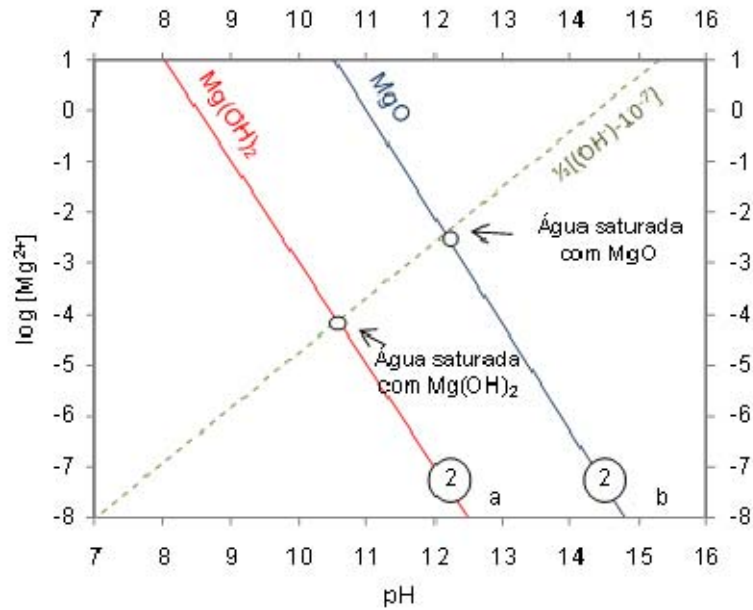


Figura 2.5 Características das soluções de MgO e Mg(OH)₂ em água pura [21].

2.4 . Mecanismos de hidratação da magnésia

Como pode ser observado na Equação 2.1, os reagentes para a reação são MgO e água. Portanto, a forma física como esses dois reagentes se encontram deve ser determinante para o mecanismo da reação.

Na literatura podem ser encontrados dois mecanismos aparentemente distintos que descrevem a reação de hidratação da magnésia que são diferenciados principalmente pela combinação pressão/temperatura em que a reação foi estudada, isto é, por qual fase da água que a magnésia foi hidratada (líquida ou vapor).

Do ponto de vista da aplicação em concretos refratários, ambos os estudos são relevantes se considerarmos que inicialmente o concreto deve passar por um processo de cura em que a água encontra-se líquida em contato com a magnésia, e em seguida é submetido à secagem em temperaturas mais elevadas em que a magnésia entra em contato com a água na forma de vapor.

Por isso, segue uma análise mais detalhada de ambos os mecanismos de hidratação.

Estudos da magnésia antes de seu contato com a água, ou seja, na estocagem, mostraram que mesmo o contato da magnésia com a umidade do ar já é suficiente para gerar a adsorção de moléculas de água, (fisicamente e/ou quimicamente) e que é possível que toda a superfície esteja recoberta por uma camada de hidróxido [12,22]. Neste caso, o próprio hidróxido atua como uma barreira para a reação do MgO envolto nessa camada. Entretanto, quando em contato com outras fases da água, como a água líquida ou vapor em temperaturas elevadas, essa superfície se modifica, dando início à reação de hidratação de forma rápida e dependendo de sua velocidade de formação, o hidróxido é capaz de desintegrar o material magnesiano, podendo reduzi-lo a pó.

2.4.1 Água na fase líquida: Magnésia (s) + Água (l) → Hidróxido (s)

Le Chatelier, em 1887 publicou um artigo propondo um mecanismo para a hidratação do cimento Portland. Esse mecanismo é baseado no princípio de dissolução-saturação-precipitação, que mais tarde ficou conhecido como princípio de Le Chatelier.

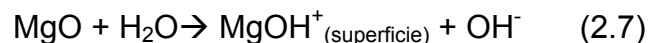
Inspirado nessa teoria, Kahler propôs em 1949 que o óxido de magnésio passe por um processo similar, sendo o MgO dissolvido pela água líquida presente no meio, supersaturando a solução de Mg^{2+} e OH^- e posteriormente os íons Mg^{2+} e OH^- precipitam na forma de hidróxido.

Muitos outros pesquisadores seguiram seus passos, desenvolvendo diferentes maneiras de coletar informações sobre essa reação, e principalmente sobre qual seria a etapa determinante da velocidade da reação, propondo, então, equações matemáticas que a descreva [22-24]. Entretanto, muitas são as divergências encontradas, pois cada estudo é realizado com um tipo de magnésia, bem como um ambiente de hidratação, em determinadas temperatura e pressão.

Rocha et al. sugeriram que a reação é controlada pela dissolução do óxido e que o mecanismo consiste nos seguintes passos [20]:

- Adsorção da água na superfície da magnésia e sua difusão (migração) para o interior dos poros das partículas de MgO;
- Dissolução do MgO;
- Supersaturação, nucleação e crescimento do hidróxido na superfície da magnésia.

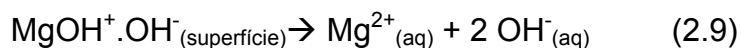
De forma mais detalhada, o óxido de magnésio, por ser um óxido básico, desenvolve cargas superficiais positivas, (atuando como base, enquanto a água atua como ácido) na seguinte reação:



A partir desse momento, o pH da suspensão torna-se básico, devido à liberação de íons hidroxila para o meio e, portanto, é determinado pela concentração de MgO na água. A partir desse momento, as espécies negativas presentes na suspensão, OH^- , se aproximam da superfície e são adsorvidas fisicamente.



Essa adsorção enfraquece as ligações entre os íons Mg^{2+} e OH^- , facilitando sua dissolução:



Esses íons serão dissolvidos até atingir as concentrações de saturação e a partir daí começa a precipitação [22]. Ou seja, quando o pH (um indicativo da concentração de OH^-) atinge um determinado valor, o hidróxido é precipitado depois de passar por um período de indução, no qual a solução está saturada. A velocidade de precipitação é limitada pela taxa de dissolução.

A nucleação e o crescimento do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se dão imediatamente após o período de supersaturação. O mecanismo de hidratação inclui nucleação heterogênea do hidróxido de magnésio, i.e o óxido de magnésio é utilizado como substrato para o crescimento dos cristais de hidróxido, conforme mostrado claramente na Figura 2.6 b, microscopia na qual a magnésia passou por 1 hora de hidratação a 35°C , sendo possível distinguir o MgO e o hidróxido que nucleou e cresceu em sua superfície.

Para 35°C , a velocidade da reação (tangente da curva apresentada na Figura 2.7 diminui com o passar do tempo e a conversão em hidróxido se aproxima de um patamar de aproximadamente 30% para 5 horas de reação. Para a reação em 90°C , a velocidade da reação é elevada e aproximadamente 60%p do MgO é convertido em $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rapidamente (em aproximadamente 1 hora).

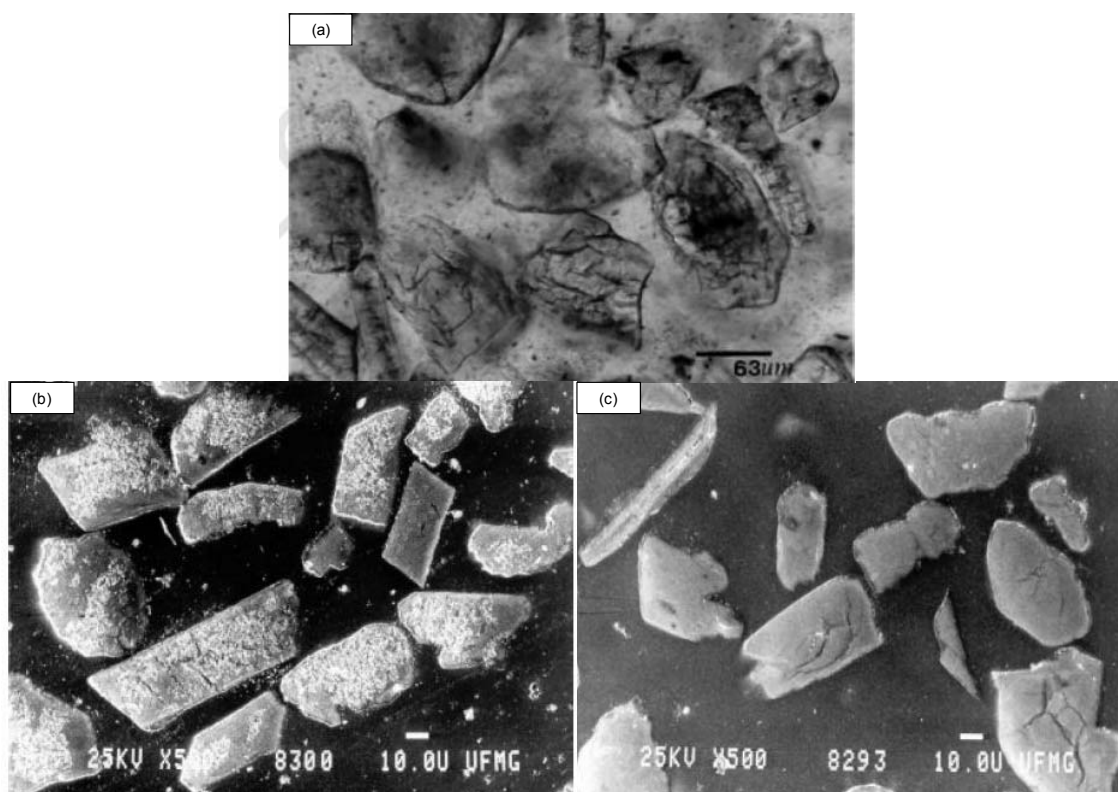


Figura 2.6 a) Magnésia cáustica antes da reação de hidratação, b) depois de hidratadas por 1 hora a 35°C e c) após 1 hora a 90°C [20].

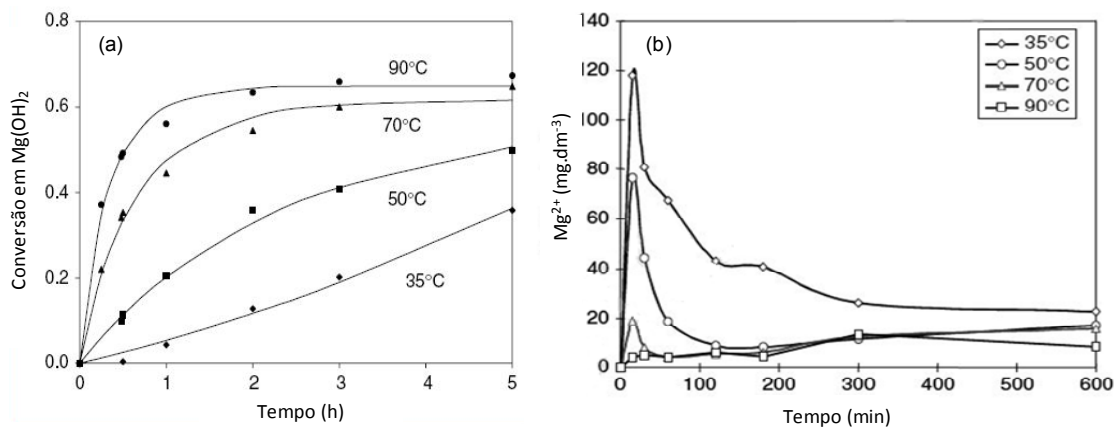


Figura 2.7 Reação de hidratação da magnésia em diferentes temperaturas, monitorando-se a) a quantidade de hidróxido formado, b) a quantidade de íons Mg^{2+} liberados ao meio pela dissolução do MgO [20].

Sugere-se, então, que em temperaturas baixas a reação é governada pelo controle químico de dissolução, devido a baixa taxa de formação de hidróxido, i.e, assim que a magnésia é dissolvida ela é hidratada, entretanto a velocidade com que a dissolução e a precipitação ocorrem é lenta tornando possível a detecção de grande quantidade de íons Mg^{2+} (Figura 2.7).

Por outro lado, quando a temperatura é mais elevada (90°C), a reação é governada inicialmente por controle químico (até a conversão ser de aproximadamente 60%), ou seja, assim que a magnésia dissolve, ela se hidrata sendo essa dissolução muito rápida em relação à dissolução a 35°C , o que torna a detecção de íons Mg^{2+} quase nula. 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). A Figura 2.6.c mostra que o hidróxido foi formado em toda a superfície da magnésia e que, portanto após apenas 1 hora de reação, o controle da reação já é praticamente governado pela difusão da água através da camada formada sobre a partícula de MgO .

Estes experimentos sugerem que a etapa mais lenta da reação de hidratação como um todo é a difusão, e que a etapa mais rápida é a dissolução. Portanto, caso ocorra uma interferência na dissolução tornando-a mais lenta, a reação de hidratação como um todo será retardada.

2.4.2 Água na fase de vapor: Magnésia (s) + água (g) → Hidróxido (s)

Reações sólido/vapor normalmente ocorrem em três passos consecutivos: 1) Difusão da substância para a interface de reação (meio→interface), 2) Reação na interface envolvendo a nucleação e o crescimento do núcleo e 3) Difusão do produto de reação para o meio (interface→meio). A velocidade global da reação é determinada pela etapa mais lenta, que pode ser qualquer uma das três etapas citadas.

Em 1958, Mikhail et al, estudaram a hidratação da magnésia a 35°C, utilizando 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 gravimétricas, obtiveram isotermas de adsorção/desorção da água. Além disso, realizaram 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 a magnésia se hidrata devido à adsorção química e física da água. Inicialmente ocorre a predominância de uma adsorção física rápida da água na superfície da magnésia (devido às forças de van der Waals) seguida por um processo de adsorção química, para o qual a velocidade de reação é determinada pela difusão da água para o interior da rede cristalina do óxido, preenchendo os defeitos remanescente dos cristais pelo processo de calcinação. Dessa forma, o hidróxido é formado às custas do óxido de magnésio até consumi-lo por completo. O trabalho também concluiu que tanto a fonte da magnésia como a temperatura de decomposição do precursor afetaram diretamente a velocidade de hidratação da magnésia, além de mostrar as curvas de histerese para a hidratação-desidratação [25].

Posteriormente, Brindley et al, publicaram dois artigos em que desenvolveram equações cinéticas de velocidade de reação para a hidratação da magnésia e concluíram que a reação na interface sólido/gás é a etapa determinante da reação, excluindo a possibilidade de a difusão do vapor de água através da camada de hidróxido produzida até a interface de reação ser a etapa determinante [26,27].

O esquema mostrado na Figura 2.8 representa os dois tipos de controle citados para essa reação: aquele apresentado por Mikaihl [25], em que a etapa mais lenta da reação é a difusão do vapor de água através do hidróxido formado na superfície do óxido de magnésio e aquele defendido por Brindley [26,27], em que a etapa mais lenta é a reação de interface sólido/gás.

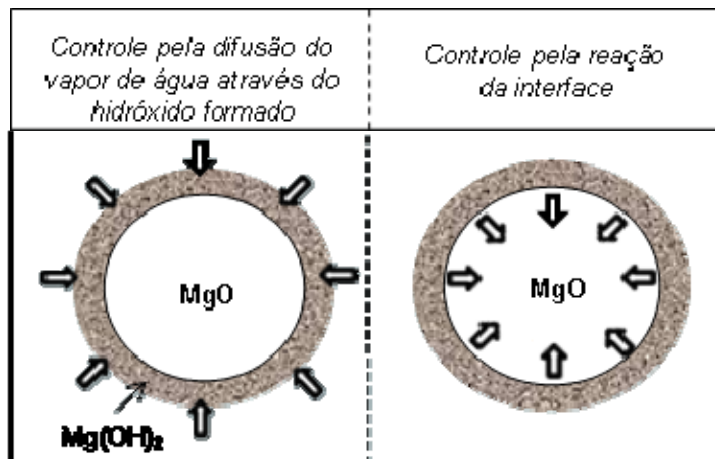


Figura 2.6 Esquemas da etapa determinante da velocidade de reação de hidratação propostos por Mikahil [25] e Brindley [26,27].

As divergências nos estudos só foram esclarecidas quando 20 anos mais tarde Kitamura et al. [14], propuseram um mecanismo de hidratação unindo os dois estudos. Kitamura estudou a hidratação de uma magnésia monocristalina e a comparou com a de uma magnésia policristalina. Os dados mostraram que a reação de hidratação é diferente para mono e policristais de magnésia.

Quando se trata de um monocristal, a velocidade de reação é determinada pela difusão do vapor de água através da camada de hidróxido, pois a reação da interface sólido/gás ocorrerá rapidamente em comparação com a velocidade da difusão do vapor de água. Por isso, se diz que a hidratação do monocristal é controlada pela difusão.

Conforme esquematizado na Figura 2.9, a hidratação da magnésia policristalina, deve ocorrer em três etapas que se diferenciam principalmente pela velocidade de reação.

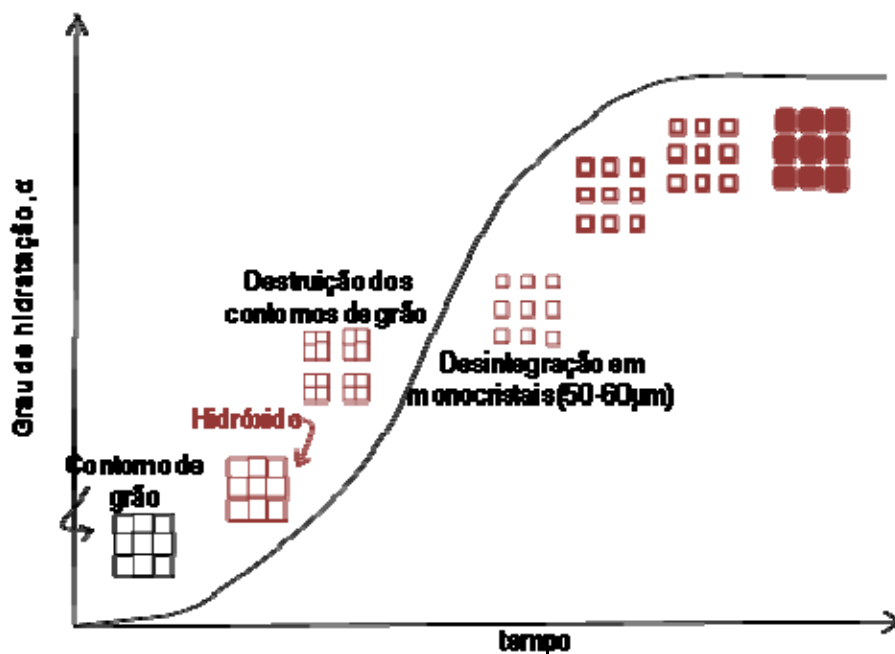


Figura 2.7 Mecanismo de hidratação proposto por Kitamura et al. mostrando a reação controlada inicialmente quimicamente e posteriormente pela difusão [14].

Inicialmente, ocorre a formação de uma camada de hidróxido de magnésio na área dos contornos de grãos que são mais reativas, já que possuem maior energia livre. O tensionamento da estrutura leva ao microtrincamento da partícula, expondo áreas ainda não reagidas, gerando partículas cada vez menores. A área e a velocidade de reação aumentam significativamente até que restem apenas as unidades cristalinas mais estáveis, de menor reatividade e recobertas por uma espessa camada de hidróxido de magnésio. A partir desse ponto, a velocidade da reação começa a diminuir e passa a ser governada principalmente pela difusão de água através da camada de hidróxido. Dessa forma, a reação é inicialmente governada pela reação de interface e posteriormente pela difusão do vapor através do hidróxido. Assim, sugere-se que a etapa lenta da reação é a reação de interface, enquanto a etapa lenta é a etapa de difusão do vapor de água sendo que para magnésias monocristalinas apenas a etapa de difusão pode ser

observada. Se o objetivo é retardar a reação de hidratação da magnésia, deve-se pensar em métodos a evitar (ou reduzir) a etapa rápida da reação (reação de interface).

2.4.3 Associação dos mecanismos

Duas diferenças principais podem ser apontadas entre os dois mecanismos. A primeira é referente à velocidade de hidratação. Nas reações conduzidas na presença de água na fase de vapor, a magnésia se converte totalmente em $Mg(OH)_2$ em questão de minutos; enquanto naquelas conduzidas em fase líquida, nem sempre todo reagente é consumido e os tempos de reação podem ser da ordem de alguns dias, dependendo da temperatura e da magnésia utilizada. A outra diferença diz respeito aos danos causados pela expansão volumétrica que ocorre durante a hidratação. Nas reações sólido/gás, observa-se a desintegração total das amostras sólidas (tijolos e concreto refratários), enquanto nas reações sólido/líquido, as amostras mantêm sua integridade, mesmo para elevados graus de hidratação. Essas diferenças sugerem que a velocidade com que a hidratação ocorre é um fator importante para determinar o nível de dano causado à estrutura do concreto (ou de outros meios porosos).

Além disso, pode-se observar uma grande semelhança entre os mecanismos propostos por Kitamura et al.[14] e Ciminelli [20], pois ambos passam por controle químico seguido por controle difusivo. Entretanto, o controle químico no modelo proposto por Kitamura [14] é dado pela reação na interface (nos contornos de grão) diretamente nas imperfeições da rede cristalina, enquanto no proposto por Ciminelli o controle químico é determinado pela reação de dissolução da magnésia (Equação 2.9) [20]. Ou seja, ambientes que levam à maiores taxas de hidratação, seja pela seleção de matéria prima muito reativa, seja por elevadas temperaturas, tendem a hidratar a magnésia sem sua dissolução, enquanto baixas temperaturas ou reatividade levam a alta dissolução e a formação mais homogênea de $Mg(OH)_2$ [28].

2.5 Técnicas de passivação da magnésia

Devido ao grande interesse da indústria de refratários no desenvolvimento de concretos refratários básicos para o setor siderúrgico, uma série de estudos vem sendo realizados visando diminuir ou eliminar a hidratação dos óxidos básicos como o MgO e o CaO [29].

Desde modificações durante a sinterização da matéria prima, até aditivos anti-hidratação estão sendo estudados e uma compilação de alguns métodos são mostrados abaixo.

2.5.1 Modificações na magnésia

2.5.1.1 Recobrimento superficial da magnésia

J.H. Eun et al., pesquisam uma possível solução para a reação de hidratação da magnésia para sua utilização como camada protetora em materiais dielétricos. O óxido de magnésio foi recoberto por alumina e esse recobrimento foi uma técnica eficiente para a redução da formação do hidróxido de magnésio. Apesar da alumina também sofrer hidratação sua reação tem cinética bem menor em relação à hidratação da magnésia.

A hidratação da magnésia com a aplicação de alumina ocorreu em duas etapas. A primeira etapa é um controle de difusão, onde os átomos Mg^{2+} difundem para a camada de alumina, e íons Al^{3+} e moléculas de água se difundem em direção oposta (para dentro do MgO). A segunda etapa é a reação entre o Mg^{2+} e a água, formando $Mg(OH)_2$. Ambas as etapas foram analisadas por técnicas de superfície [30]. Entretanto esse método foi bem sucedido para filme de óxido de magnésio, e provavelmente deve ser bastante

limitado em termos de aplicação tendo em vista o processo de deposição que deve ser utilizado: pulverização catódica com utilização de campo magnético.

Ácido oléico e esteárico também foram testados por Chen et al. visando obter uma camada hidrofóbica ao redor das partículas da magnésia. Realmente, a técnica funcionou para a redução do grau de hidratação, mas os problemas dessa técnica são relacionados com a dispersão do sistema em meio aquoso, e com a quantidade que deve ser utilizada de modificador. [31]

Outro aditivo utilizado com esse fim foi o ácido oxálico. Gu et al, efetuaram vários tratamentos consecutivos da magnésia em solução com este ácido. Os resultados apresentados foram satisfatórios quando a magnésia foi imersa por cinco vezes seguidas na solução ácida [32]. O ácido oxálico é um composto conhecido por ser quelante, assim como o ácido cítrico entre outros. Esses aditivos possuem cargas negativas (em pHs acima dos pKas de seus grupos ácidos) e apresentam elevada afinidade por íons metálicos, formando complexos estáveis. Considerando que a magnésia passa por dissolução antes da precipitação na forma de hidróxido, então esses aditivos podem capturar os íons Mg^{2+} formados inicialmente e complexá-los, ou simplesmente serem adsorvidos na superfície da magnésia devido à atração eletrostática entre a magnésia positivamente carregada e os quelantes com cargas negativas. A adição dessa classe de aditivos, por outro lado, pode levar a um efeito oposto porque uma vez que a formação do complexo Mg^{2+} -quelante é mais estável que o complexo Mg^{2+} -água, dependendo da quantidade de quelante adicionada, a presença de quelante poderá favorecer a dissolução da magnésia formando mais íons Mg^{2+} . Como a etapa de dissolução é determinante da reação de hidratação (no caso de água líquida), um aumento na dissolução levaria a um favorecimento na hidratação da magnésia.

O estudo da hidratação da magnésia em soluções hidratantes onde ocorre a formação de complexos com os íons Mg^{2+} foi realizado por Phillipou et al [18]. O trabalho dos autores consiste em hidratar a magnésia em uma solução de ácido acético. Devido a formação do complexo Mg-acetato ser mais estável que o complexo Mg-água, a dissolução do MgO é facilitada pela adição de ácido acético. Outra característica muito interessante desse estudo foi que

micrografias revelaram a mudança na forma em que os cristais de hidróxido crescem a partir do MgO, conforme mostrado nas Figura 2.10[18]:

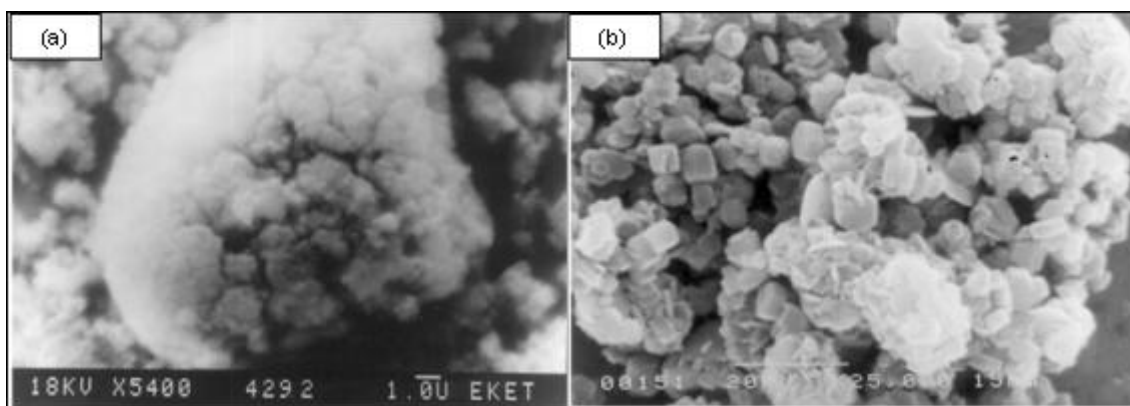


Figura 2.8 Magnésia hidratada a) em água pura: precipitação heterogênea da magnésia b) em solução de acetato: precipitação homogênea [18].

Pode-se observar que a formação de hidróxido ocorre de forma diferenciada em solução de acetato, na qual o hidróxido formado não permanece todo na superfície da magnésia, mas sim no “bulk” da solução enquanto na solução sem acetato o hidróxido se forma de forma heterogênea, ou seja, na superfície do MgO

2.5.1.2 Adição de impurezas à magnésia

Conforme os estudos de Kitamura et al [14], a reação de hidratação é controlada inicialmente pela reação de interface que ocorre nos contornos de grão da magnésia. Portanto, a adição de substâncias que permaneçam na região dos contornos de grão da magnésia poderia atuar como barreiras contra o ataque da água. Esse fato levou Kaneyasu et al., a adicionar impurezas de baixo ponto de fusão à magnesita antes da etapa de calcinação [33]. As impurezas adicionadas (B_2O_3 , por exemplo) devem ser resistentes a hidratação e no momento da sinterização da magnésia formam uma fase vítrea migrando

para os contornos de grão, protegendo-os contra a hidratação. Apesar dos baixos teores de impurezas (1%p de B_2O_3) necessários para uma redução significativa da hidratação, as mesmas são suficientes para diminuir a refratariedade do material testado.

2.5.1.3 Adição de dopantes nos óxidos

Uma possível explicação para a ação dos dopantes como aditivo anti hidratação em sistema CaO-MgO envolve um processo no qual os cátions adicionados como dopantes formam solução sólida com o óxido. A diferença nas cargas de cada cátion adicionado causa a formação de vacâncias que aumenta a energia superficial e promove a reação do estado sólido, na sinterização, aumentando a densidade e a resistência a hidratação no sistema CaO-MgO [34].

2.5.2 Adição de microsilica aos sistemas

A microsilica está sendo testada em alguns sistemas para inibir, ou diminuir a hidratação da magnésia [35-39]. A adição de microsilica parece muito interessante, uma vez que ao contrario do MgO é um óxido ácido. Considerando esse fator, eles devem reagir formando um sal, o silicato de magnésio. Mullick et al., afirmou que os mecanismos sobre a estabilização de cimentos com alto teor de MgO na presença de sílica é baseado na formação de silicatos de magnésio hidratados, que conferem maior resistência mecânica a verde [37]. Devido à forma como são formados, esses silicatos hidratados não prejudica a estrutura do material.

Como importantes fatores dessa técnica têm-se [39]:

-pode ser aplicado facilmente nas formulações atuais de concretos contendo magnésia

-para quantidades de MgO <10wt%, o teor necessário de microsilica (1%p) não deve levar a maiores perdas da refratariedade

-Em concretos alumina/magnésia, a adição de microsilica pode levar a benefícios extras que aumentam a fluidez dos concretos e acomoda as tensões expansivas geradas pela espinelização *in-situ* devido à presença, em temperaturas elevadas, de uma pequena quantidade de fases de baixo ponto de fusão (como a cordierita, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$).

2.6 Variáveis do concreto que influenciam a hidratação

2.6.1 Seleção da matéria-prima (fonte de MgO)

Estudos mostram que a matéria prima utilizada como fonte de magnésia no concreto influencia significativamente seu grau de hidratação. Além disso, muitos estudos associam a temperatura de calcinação da magnesita à reatividade da magnésia.

Um fator de grande importância na seleção da matéria prima deve ser o preço, pois há magnésias que não conferem ao concreto problemas devido a hidratação, mas que são muito caras e inviabilizam sua utilização em larga escala, como é o caso da magnésia eletrofundida. Portanto, para a seleção da matéria prima deve-se levar em consideração sua reatividade, além do preço.

2.6.2 Granulometria e pureza

Para facilitar a espinelização *in-situ* deseja-se que a magnésia possua elevada reatividade para reagir em grande quantidade com a alumina produzindo espinélio. Entretanto, a incorporação de magnésias finas compondo a matriz do concreto favorece não só a espinelização *in-situ*, mas também a reação de hidratação.

Dependendo da fonte mineral, a magnésia apresenta diferentes graus de pureza. Essa característica também influencia em sua reatividade, sendo as magnésias mais puras (98%p de MgO, como o caso do sínter M30) mais reativas e as de menor grau de pureza (sínter M20 95%p MgO) menos reativas. Este fato pode ser justificado considerando a relação entre magnésia e material inerte. Magnésias mais puras apresentam maior quantidade de magnésia em relação a material inerte e por isso se hidratam com maior facilidade. Por diminuir a refratariedade do material, as impurezas são indesejáveis nas formulações de refratários.

2.6.3 A presença de CAC

Espera-se que o cimento de aluminato de cálcio possa ser uma variável importante quando se trata da reação de hidratação da magnésia por elevar o pH dos concretos. Um aumento no pH leva a uma maior disponibilidade de íons hidroxila no meio, podendo levar a precipitação de hidróxido mais rapidamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Considerando os componentes do concreto, bem como suas etapas de processamento, foi realizado um estudo sistêmico da matriz do concreto. A matriz foi selecionada por ser a parte mais crítica do concreto em relação às reações químicas e, portanto, a parte mais afetada pela reação de hidratação. Desta forma, verificou-se como alguns componentes do concreto (dispersantes, sistema ligante, tipo de MgO) e condições de processamento (temperatura, por exemplo) influenciam a hidratação da magnésia e seus efeitos deletérios.

A caracterização das matérias primas utilizadas como fonte de magnésia são apresentadas na Tabela 3.1.

Dois tipos de suspensão foram analisados: com e sem CAC. Nos casos de suspensões contendo cimento, utilizou-se o cimento de aluminato de cálcio (CAC) cuja composição química é aproximadamente 30%CaO e 70%Al₂O₃ (Secar 71 fornecido pela Kerneos, França).

Tabela 3.1 Caracterização das matérias-primas utilizadas como fonte de magnésia.

Tipo	M20<45mm	M30<45mm	M30<75mm	Cáustica (200AR)
Área superficial (m ² /g)	1	0,9	0,7	25,3
d ₅₀ (µm)	13	9	22	16
Análise Química (%p)				
MgO	95,32	98,17	98,17	98,38
CaO	0,44	0,84	0,84	0,88
SiO ₂	1,21	0,33	0,33	0,17
Fe ₂ O ₃	1,74	0,41	0,41	0,42
Al ₂ O ₃	0,35	0,12	0,12	0,05
MnO	0	0	0	0,1

Após a análise da reação de hidratação, alguns aditivos foram selecionados com o objetivo de atuarem como inibidores da hidratação. Os aditivos foram subdivididos em: surfactantes, dispersantes, quelantes e fluoretos e são apresentados na Tabela 3.2. Além disso, testou-se a sílica na forma coloidal líquida (Nalco 40%p de SiO₂ e o restante, 60%p de água) e sólida.

Tabela 3.2 Aditivos testados em suspensões de magnésia visando reduzir a hidratação ou os danos gerados no material.

Aditivos	Fornecedor	Pureza (%)
Surfactantes		
Sokalan PA 40	BASF Chemicals	-
Sokalan CP 7-NL		
Sokalan PA 80S		
Surfynol CT 121	Air products	
Dispersantes		
Mag KRP6	Castament- SKW Polymers	-
FS10		
FS20		
Hexametáfosfato de sódio	LabSynth	>90
Darvan 7S	Vanderbilt	>90
Quelantes		
Citrato de sódio	Mallinckrodt	90
Ácido cítrico	LabSynth	99,5
Citrato de amônio		98
EDTA		99,4
EDTA sódico		99
Ácido oxálico		99,5
Fluoretos e Li₂CO₃		
LiF	Aldrich	>99%
MgF ₂		Grau técnico
Li ₂ CO ₃	LabSynth	>90
CaF ₂	SIAL	99,9

3.2 Metodologia

As técnicas utilizadas para avaliar os efeitos da reação de hidratação objetivam avaliar as três principais características consideradas importantes

para o trabalho: O quanto a amostra hidrata, o quanto expande e o quanto trinca, conforme esquematizado na Figura 3.1.

Para avaliar os aspectos químicos da reação de hidratação, ou seja, dados relacionados à quantidade de magnésia que é convertida em hidróxido, além, de medidas do grau de hidratação e perfil de secagem, em alguns casos foram realizados testes de potencial zeta, condutividade iônica, ensaios oscilatórios e exotermia da reação. A avaliação da expansão foi realizada utilizando a técnica da expansão volumétrica aparente e a avaliação das trincas por meio de fotografia das amostras.

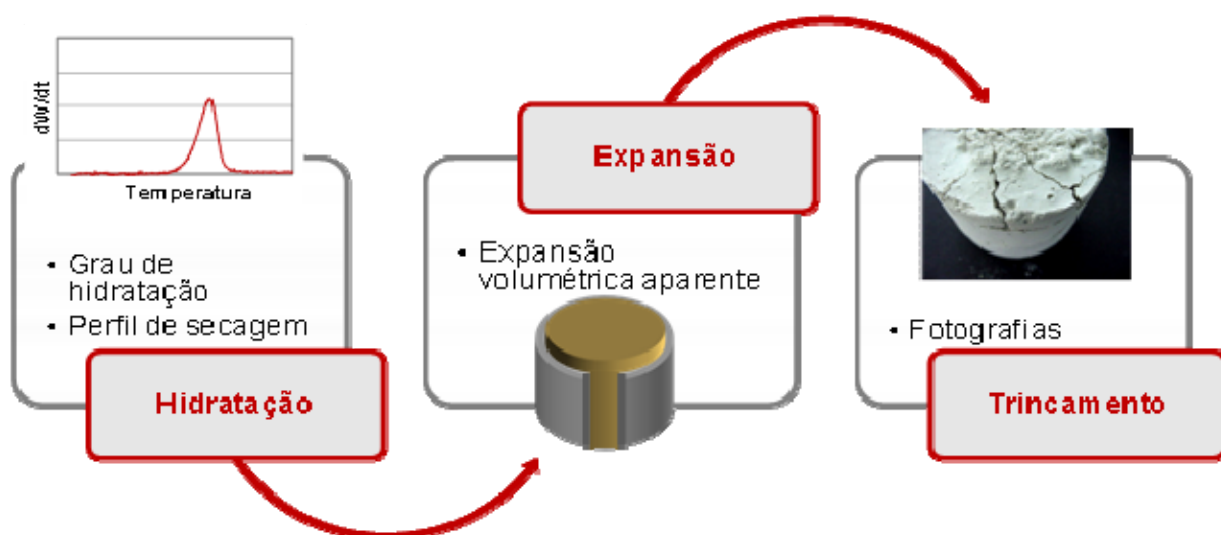


Figura 3.1 Esquematização dos três aspectos a serem analisados: hidratação, expansão e trincamento e as técnicas mais comumente utilizadas durante o trabalho para avaliar cada aspecto.

Em cada etapa do trabalho foram utilizadas técnicas e fontes de MgO distintas. Uma compilação da etapa do trabalho, das técnicas e as respectivas fontes de MgO utilizadas estão representadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Tópico estudado, as respectivas técnicas e a magnésia utilizada

Tópico	Técnicas utilizadas	Fonte de MgO utilizada
Estudos da reação de hidratação		
1) A reação de hidratação em função do tempo	Condutividade iônica, potencial zeta, exotermia da reação e pH	M20
	Resistência mecânica, EVA e GH.	M20
2)Variação da fonte de MgO	Potencial zeta, EVA, GH, fluidez sob vibração.	M20, M30 e cáustica
3) Efeito da temperatura	Condutividade e módulo de armazenamento (G').	cáustica
4) A influência do meio reacional	Exotermia da reação e EVA	cáustica
5)Efeito da presença de CAC	Perfil de secagem	M20
Aditivos anti-hidratação		
1)Surfactantes	EVA, GH e perfil de secagem	M20 e M30
2)Dispersantes	EVA e GH	M20
3)Sílica coloidal	EVA e GH	M20
4)Quelantes	EVA, GH, potencial zeta, MEV, perfil de secagem, resistência mecânica, fluidez sob vibração e viscosidade.	M20
5)Fluoretos	EVA , GH, taxa de secagem, potencial zeta e condutividade	M20
6)Microsílica	EVA e GH	M20
Siglas	EVA: Expansão volumétrica aparente GH: Grau de hidratação G': Módulo de armazenamento MEV: Microscopia eletrônica de varredura	

3.2.1 *Preparação das suspensões*

As suspensões (67,7%p de sólidos para suspensões de magnésia cáustica e 80%p para suspensões de sinter). As matérias primas foram fornecidas pela Magnesita Refratários S.A. As suspensões foram preparadas com água deionizada previamente resfriada a 10°C, em um misturador de bancada (Ética Equipamentos Científicos S.A.), com rotação equivalente a 75% da potência máxima do equipamento, durante 2 min. Após a mistura, as amostras foram imediatamente moldadas ou analisadas.

Para as amostras de expansão volumétrica aparente, perfil de secagem e grau de hidratação, as suspensões foram moldadas em moldes poliméricos cilíndricos de 40mmx40mm e permaneceram em uma câmara climatizada Vötsch 2020 para hidratar.

A introdução dos aditivos (naquelas suspensões, com as quais se estudou a influência de diversos aditivos) foi feita na água inicial de mistura e somente em seguida a magnésia foi adicionada ao sistema. Este procedimento garante que o aditivo estará dissociado quando entrar em contato com a magnésia.

3.2.2 *Técnicas utilizadas*

3.2.2.1 *Condutividade iônica*

As medidas de condutividade iônica foram realizadas para monitorar a presença de espécies iônicas tais como Mg^{2+} ou OH^- na suspensão. O equipamento utilizado foi um condutímetro Orion 3Star (ThermoElectron, Inglaterra) , cuja faixa de medida varia entre 40 $\mu S.cm^{-1}$ e 200 $mScm^{-1}$ e um banho térmico (Fenix, ThermoElectron, Alemanha, erro $\pm 0,5^\circ C$). Os resultados

foram apresentados na forma de curvas de condutividade versus tempo e também utilizando-se os parâmetros t_{CM} (tempo decorrido até a suspensão alcançar o máximo de condutividade em minutos), $C_{Máx}$ (valor máximo atingido de condutividade em mS) e D (taxa de decaimento da condutividade, após seu valor máximo em mS/min). Os valores de D foram calculados com a seguinte equação:

$$D = \frac{C_{Máx} - C_f}{t_{CM} - t_f} \quad (3.1)$$

onde C_f e t_f correspondem, respectivamente, ao valor de condutividade e ao tempo decorrido ao fim do teste.

3.2.2.2 Ensaio oscilatórios

Os ensaios oscilatórios correspondem a uma importante ferramenta empregada no estudo da consolidação de suspensões cerâmicas. Nesses testes, a suspensão é submetida a tensões ou deformações oscilatórias (dependendo do modo de operação), aplicadas segundo uma função senoidal do tempo. Esse teste permite uma diferenciação entre as respostas viscosa e elástica do material. Elas podem ser expressas pelos módulos de armazenamento ou elástico (G') e de perda ou viscoso (G''). O primeiro indica o quanto da tensão aplicada pode ser temporariamente armazenada e instantaneamente recuperada e, fisicamente, representa o enrijecimento ou consolidação da suspensão. O segundo está associado à energia utilizada para iniciar o fluxo viscoso, irreversivelmente transformada em calor. Neste trabalho, o módulo G' foi o principal parâmetro utilizado.

Os ensaios oscilatórios foram realizados em reômetro rotativo (RS300, ThermoHaake, Alemanha), utilizando-se a ferramenta tipo Vane e o módulo de controle de tensão. Primeiramente determinou-se os parâmetros de tensão (1

Pa) e frequência (1 Hz) para que o teste pudesse ser realizado dentro do limite viscoelástico linear.

Em seguida, foi obtida a variação de G' em função do tempo para diferentes temperaturas (10-50°C) e o aumento no G' foi relacionado com a formação do hidróxido.

3.2.2.3 Exotermia da reação

A exotermia da reação de hidratação do MgO foi monitorada por aquisição eletrônica (1 ponto por segundo) com uso de calorímetros isolados (Figura 3.2), contendo termopares finos tipo K. Os resultados obtidos foram apresentados na forma de curvas de tempo até que a temperatura máxima fosse alcançada e temperatura máxima obtida versus tempo. Esses parâmetros são indicativos, respectivamente, da extensão da reação (quantidade de MgO reagido) e da reatividade do material (tempo necessário para início da reação).

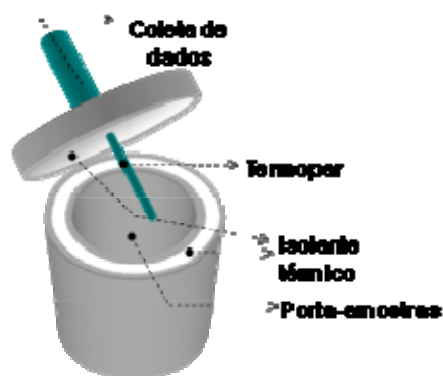


Figura 3.2 Calorímetro utilizado para a medida de exotermia da reação de hidratação.

3.2.2.4 Expansão Volumétrica Aparente, EVA

A expansão causada devido à hidratação foi avaliada por meio da medida de expansão volumétrica aparente (EVA). Essa técnica não permite quantificar o grau de hidratação do MgO, mas seus danos podem ser estimados de forma simples, contínua, não destrutiva e reproduzível. A técnica utiliza moldes poliméricos cilíndricos não aderentes, com paredes finas e flexíveis capazes de se expandir. A expansão do MgO deforma o molde e permite que a medida das dimensões seja feita de forma padronizada (ver Figura 3.3).

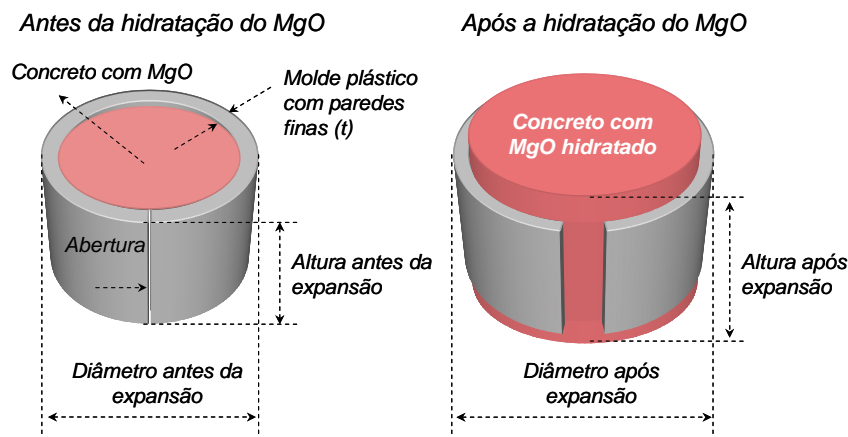


Figura 3.3 Ilustração da técnica de expansão volumétrica aparente, EVA.

Calculando-se a diferença percentual entre os volumes final e inicial, determina-se o valor da EVA em função do tempo. As equações utilizadas são:

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

$$\text{EVA}(\%) = 100 \times \left(\frac{V_{\text{Final}} - V_{\text{Inicial}}}{V_{\text{Inicial}}} \right) \quad (3.3)$$

onde, t é a espessura da parede do molde, V_i é o volume da amostra em um determinado tempo e EVA é o aumento percentual de volume ocorrido.

3.2.2.5 Grau de hidratação

As amostras foram preparadas conforme o procedimento padrão e depois deixadas hidratar em uma câmara climatizada Vötsch 2020 durante o tempo de 7 dias em umidade de 100%, condições essas suficientes para detectar a hidratação da magnésia.

O grau de hidratação da magnésia foi calculado baseado na massa dos corpos depois de secos durante 5hs a 200°C (para garantir a saída de toda água livre presente) e após nova pesagem depois de submetido a um tratamento térmico de 5hs a 800°C. A diferença de massa entre as duas medidas indica a quantidade de água que foi liberada devido à desidratação da brucita, e essa quantidade é transformada em grau de hidratação utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Grau de hidratação} = (M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}) \cdot 100 / (0,45 \cdot M_{\text{inicial}}) \quad (3.4)$$

onde, M_{inicial} representa a massa após a retirada de água livre e M_{final} a massa após o tratamento a 800°C. A constante inserida na fórmula corresponde à estequiometria da reação e transforma a quantidade percentual de água perdida por quantidade percentual de magnésia reagida. Dessa forma, o grau de hidratação reflete a quantidade de magnésia que reagiu convertendo-se em hidróxido.

3.2.2.6 Fluidez sob vibração

Para medir a fluidez sob vibração, utilizou-se um molde polimérico cilíndrico (40mmx40mm) preenchido com as suspensões. Ao retirar o molde a suspensão foi mantida sob vibração por 60 s e em seguida registrou-se o diâmetro médio da suspensão escoada. Esse diâmetro normalizado pelo

diâmetro inicial do molde foi convertido em porcentagem de fluidez sob vibração.

3.2.2.7 Potencial zeta

Com o intuito de averiguar as características superficiais das partículas de magnésia (na presença e ausência de aditivos) e a variação da carga superficial da magnésia em função do tempo, foram realizadas medidas de resposta eletroacústica (ESA 9800- Zeta Potential Analyser, Matec Applied Sciences, UK).

Neste aparelho, a suspensão é submetida a um campo elétrico alternado (entre dois eletrodos), em frequências da ordem de 1,0 MHz que permite o movimento relativo entre as partículas e o líquido do meio devido à carga superficial das partículas sólidas em suspensão. Esse movimento resulta em uma onda sonora (na mesma frequência do campo elétrico), a qual é detectada por um transdutor piezoelétrico. A energia acústica gerada é proporcional à mobilidade dinâmica das partículas que por sua vez está relacionado ao potencial zeta das partículas.

Neste trabalho, as medidas de resposta eletroacústica envolveram a preparação de amostras com 12,5%p de sólidos. A mistura da suspensão foi realizada utilizando o misturador do próprio equipamento para que a detecção do potencial zeta seja instantânea (pois o tempo é uma variável importante no caso da reação de hidratação).

3.2.2.8 Perfil de secagem

Para esta caracterização, registra-se a massa simultaneamente ao aumento da temperatura da amostra, obtendo-se a perda de massa (W)

percentual da amostra em função da temperatura da mesma. É usual derivar a perda de massa em função da temperatura para se obter a taxa de perda de massa (dW/dt) e os respectivos picos que representam a desidratação de cada fase hidratada.

As fases hidratadas, quando aquecidas, começam a liberar água, e, portanto, a perder massa. Cada fase tem uma faixa de temperatura de decomposição possibilitando a análise quantitativa da perda de massa da amostra para cada fase. Entretanto, dependendo da taxa de aquecimento e da faixa de decomposição das fases, algumas vezes se torna difícil isolar as respectivas perdas de massa. Para o presente estudo, as fases importantes são aquelas provenientes da hidratação do CAC e da magnésia cujas decomposições ocorrem no intervalo de 180-350°C e 350-500°C respectivamente, e permitem a distinção entre as quantidades formadas de cada hidrato.

3.2.2.9 Resistência mecânica

A resistência mecânica foi calculada através do ensaio de compressão diametral (norma ASTM C 496-90), utilizando-se taxa de aplicação de carga de 42N/s constante empregando-se uma máquina de ensaios mecânicos MTS, TestStarII. Os testes foram realizados em corpos cilíndricos úmidos que foram previamente moldados em moldes poliméricos cilíndricos de diâmetro e altura de 20mm.

3.2.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas das partículas de magnésia hidratadas em diferentes meios foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL 6380-LV).

As suspensões foram preparadas conforme descrito na seção 3.2.1 e, após 7 dias de hidratação a 50°C, uma pequena fração do corpo de prova foi introduzida em um banho de ultrassom (Ultrasonic Cleaner Thornton, 25 kHz e 1800W de potência) por 10 minutos, tempo suficiente para que as partículas pudessem ser desaglomeradas.

Essas partículas desaglomeradas foram aderidas em uma fita dupla face de carbono e recobertas com ouro para que o sinal elétrica seja conduzido pela amostra.

3.2.2.11 Ensaio de hidratação em autoclave

Alguns aditivos que apresentaram bom desempenho quando hidratados a 50°C por 7 dias foram submetidos a testes de hidratação em autoclave. Os ensaios foram realizados a 170°C por 3 h de patamar, sendo o aquecimento realizado a 10°Cmin⁻¹ e o ambiente dentro da autoclave foi mantido saturado em água pela adição de um pano completamente úmido.

As amostras foram previamente misturadas conforme procedimento padrão descrito na seção 3.2.1 e introduzidas em um refrigerador pelo período de 1 dia a 8°C para adquirirem resistência mecânica suficiente para que fossem desmoldadas, evitando ao máximo a reação de hidratação neste período.

3.2.2.12 Viscosidade

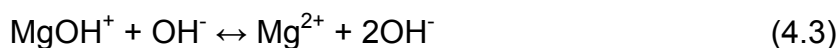
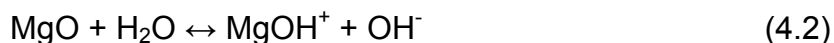
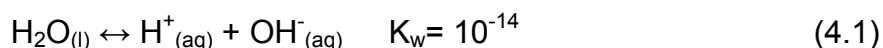
Os ensaios de viscosidade foram realizados utilizando-se um viscosímetro analógico Brookfield LV-DV III. A preparação das suspensões seguiu a descrita na seção 3.2.1, e logo em seguida os dados de viscosidade foram coletados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos da reação de hidratação

4.1.1 A reação de hidratação em função do tempo

O comportamento do MgO a partir do momento em que ele entra em contato com a água até os 300 minutos subseqüentes de reação foi estudado com a finalidade de se entender minuciosamente a reação. As equações abaixo mostram os dois equilíbrios químicos possíveis de acontecer nesse sistema água-MgO: o equilíbrio da água, cuja constante é 10^{-14} (Equação 4.1) e o equilíbrio do MgO com a água, a reação em cadeia apresentada nas Equações de 4.2 a 4.4.



Segundo a seqüência de equações, a Equação 4.2 é a primeira etapa do equilíbrio do MgO com a água, sendo referente a protonação da superfície da magnésia pelos íons H^+ provenientes da dissociação da água (Equação 4.1). Em seguida, os íons OH^- restantes da dissolução da água aproximam-se da superfície carregada positivamente da magnésia dissolvendo os íons Mg^{2+} (Equação 4.3). A concentração dos íons Mg^{2+} e OH^- aumenta até que ocorra a supersaturação da solução e neste momento inicia-se a precipitação do hidróxido (Equação 4.4). De forma esquemática, esse processo está proposto na Figura 4.1. Além disso, no esquema é representado como se espera que o potencial zeta varie em função de cada etapa da reação considerando a quantidade de cargas na superfície do MgO. Na primeira etapa espera-se um valor elevado que se reduzirá com a dissolução.

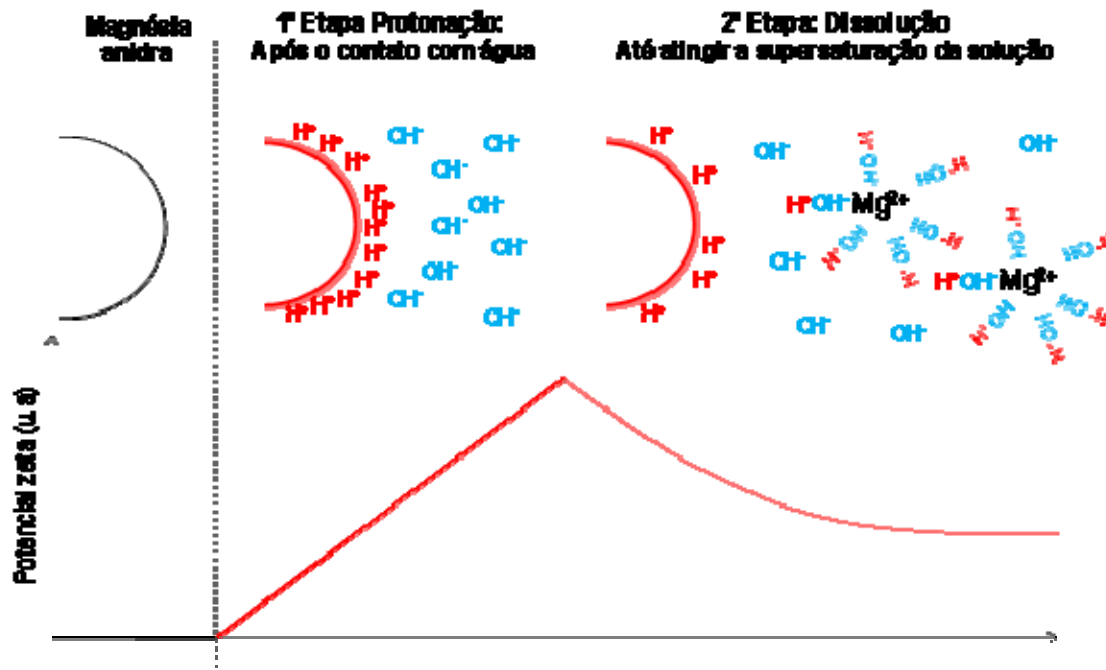


Figura 4.1 Representação esquemática das etapas que precedem a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ou seja, as etapas de protonação e dissolução da magnésia e o respectivo potencial zeta das partículas.

O modelo proposto na Figura 4.1 é baseado nas reações de equilíbrio químico, i.e, aconteceria se o sistema estivesse nas condições necessárias para atingir o equilíbrio. Para verificar se o sistema estudado encontra-se em equilíbrio e, conseqüentemente, se o modelo proposto poderia ser aplicável, medidas de potencial zeta, condutividade, pH e temperatura foram realizadas. Desta forma, as espécies presentes na suspensão puderam ser acompanhadas no decorrer do tempo de reação.

Segundo a reação apresentada na Equação 4.2, entende-se que a magnésia na presença de água desenvolve cargas superficiais positivas antes que ocorra a formação de brucita. O gráfico apresentado na Figura 4.2 mostra o potencial zeta no início do ensaio (ζ) e sugere que a primeira etapa da reação, a protonação da magnésia e a conseqüente liberação de íons OH^- para a solução, ocorre assim que o óxido entra em contato com a água.

A magnitude do potencial zeta, da ordem de 100mV, é bastante elevada quando comparada à outros óxidos comumente estudados. Isso é uma consequência do presente estudo avaliar o potencial zeta de uma superfície que está em constante modificação devido à reação de hidratação. O objetivo de utilizar a medida de potencial zeta, neste estudo, não é o de verificar seu valor absoluto, mas sim, analisar como a magnésia e suas camada difusa e compacta se comportam em função do tempo, podendo indicar as etapas determinantes para a reação de hidratação da magnésia.

Os valores iniciais de condutividade e pH refletem a liberação de íons OH^- para a suspensão representada na Equação 4.2. Além disso, é importante observar que esta etapa da reação ocorre instantaneamente, ou seja, imediatamente após o MgO entrar em contato com a água. Avaliando cineticamente, esta é a etapa rápida da cadeia de reações, ie. não é a etapa que determina a velocidade da reação.

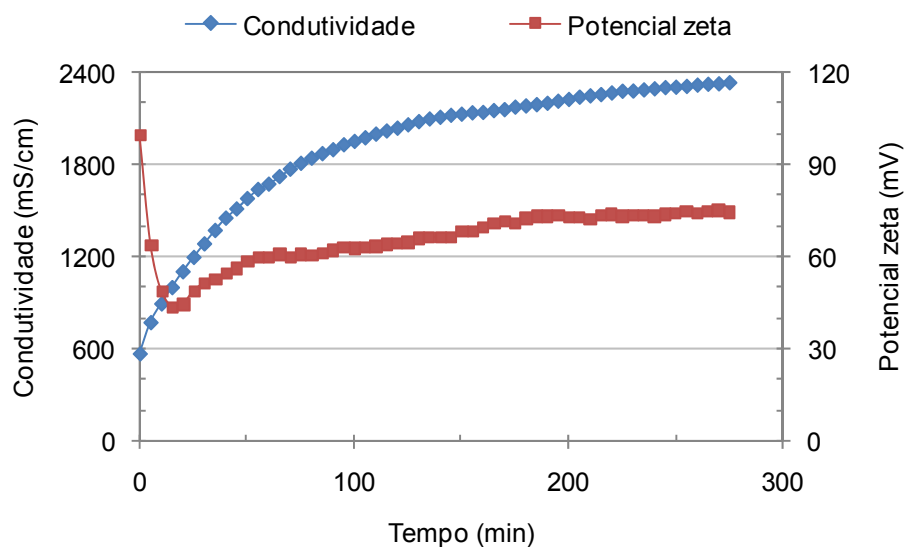


Figura 4.2 Potencial zeta e condutividade em função do tempo para uma suspensão de magnésia.

Com o decorrer do tempo, observa-se o início da dissolução, na qual ocorre a aproximação dos íons OH^- e a dissolução da magnésia em Mg^{2+} e OH^- (Equação 4.3). Essa etapa leva a uma diminuição no potencial zeta das partículas devido à neutralização de cargas pela aproximação dos grupos

negativos OH^- . Simultaneamente, um aumento no pH (Figura 4.3) e na condutividade é observado devido a liberação na suspensão de íons Mg^{2+} e OH^- provenientes da dissolução.

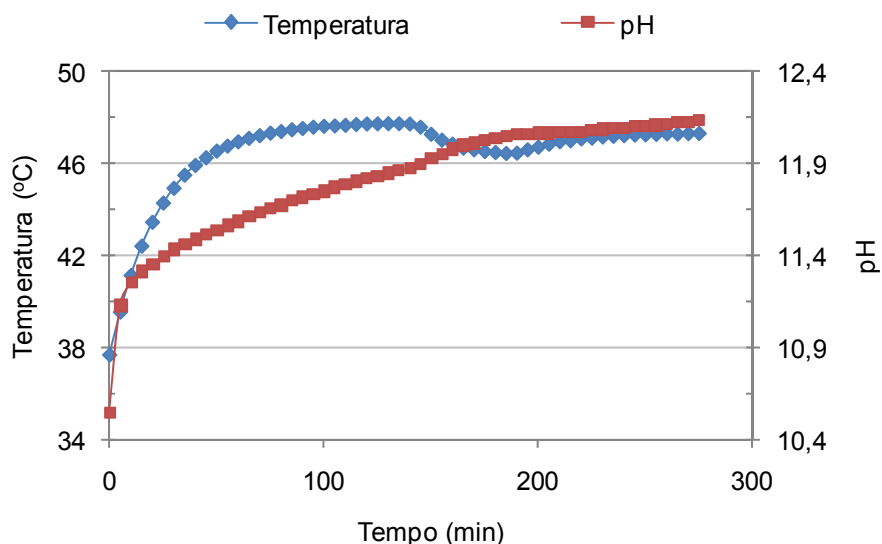


Figura 4.3 Temperatura e pH em função do tempo para uma suspensão de magnésia.

Para uma melhor análise do gráfico apresentado na Figura 4.3, calculou-se a derivada da temperatura e da $[\text{OH}^-]$ em função do tempo na suspensão. As curvas mostram que a taxa da concentração de OH^- diminui com o decorrer do tempo, sugerindo que as concentrações das espécies Mg^{2+} e OH^- na suspensão estão se aproximando das concentrações de equilíbrio. Entretanto, o óxido de magnésio não é a forma mais estável do sistema $\text{Mg-H}_2\text{O}$, e por isso esse processo tem continuidade e não para apenas na etapa de dissolução como é o caso por exemplo do NaCl , entre outros sais. Ao supersaturar a suspensão inicia a formação de hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que é mais estável termodinamicamente que o MgO .

A precipitação de hidróxido, conforme mostra a reação apresentada na Equação 4.4, desloca a reação favorecendo a reprotonação da superfície da magnésia, posteriormente sua dissolução e novamente a precipitação. Esse deslocamento no equilíbrio da reação global pode ser notado na Figura 4.3. Após a estabilização térmica da suspensão com o banho (aproximadamente 70

minutos após o início do ensaio) a temperatura permanece constante por um período e em seguida diminui. Essa diminuição ocorre simultaneamente a um aumento no pH, sugerindo que além de ocorrer a redissolução da magnésia (evidenciada pela liberação de íons OH^- para o meio aquoso), esse processo é endotérmico, i.e, necessita de energia para ocorrer. Esse sistema de dissolução/precipitação é conhecido como ciclo de Le Chatelier. Esse ponto pode ser melhor visualizado na Figura 4.4 onde a derivada da temperatura e da concentração de OH^- em função do tempo são apresentadas conjuntamente, evidenciando o momento no qual ocorre a saturação da suspensão e o deslocamento de equilíbrio.

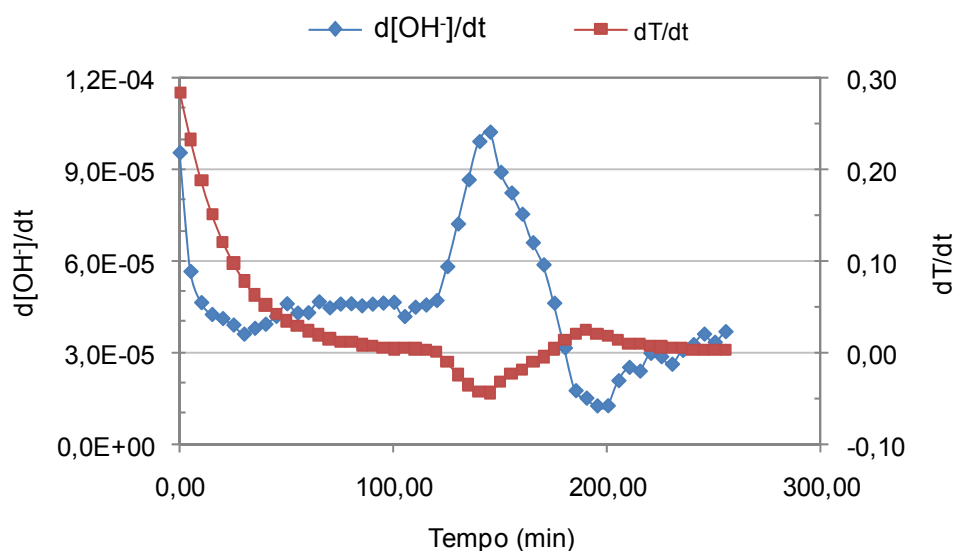


Figura 4.4 Taxa da temperatura e da concentração de OH^- em função do tempo.

Conforme os resultados apresentados, a hidratação da magnésia em água pura nas condições estudadas, ou seja, suspensões de 12,5%p de sínter de MgO de pureza 98%p e em temperaturas amenas (da ordem de 50°C), a precipitação do hidróxido não ocorre de maneira massiva, mas sim em várias etapas dissolução/precipitação, seguindo o ciclo de Le Chatelier.

Outra característica relevante que pode ser destacada é que entre as duas etapas monitoradas durante o ensaio (protonação e dissolução), a

dissolução se apresenta como etapa determinante da velocidade da reação, ou seja, a etapa lenta. Além disso, a etapa de precipitação também é relativamente rápida comparada à dissolução, mas é mais lenta comparada com a protonação (observando na Figura 4.4 leva aproximadamente 40 minutos para ocorrer).

Em termos de barreira energética para cada etapa da reação, pode-se dizer que a etapa de protonação tem uma barreira energética menor e, portanto uma velocidade maior, enquanto a dissolução tem uma barreira energética maior refletindo em uma reação mais lenta. Sugere-se que a etapa de precipitação seja intermediária conforme esquematizado na Figura 4.5 a. Desta forma, caso seja necessário aumentar sua velocidade, faz-se uso de catalisadores cuja função é diminuir a energia de ativação (barreira energética) da etapa lenta e determinante da velocidade da reação, conforme mostrado pela rota de reação modificado na Figura 4.5b. No caso do presente estudo, o principal interesse é diminuir a velocidade de hidratação da magnésia. Para isso, não devemos pensar em modificar a etapa lenta, já que a mesma já é lenta, mas sim, modificar a energia para a etapa rápida da reação tornando-a mais vagarosa e dessa forma dificultando a reação de hidratação.

Levando este ponto em consideração, para reduzir a velocidade de hidratação da magnésia, deve-se tentar evitar sua protonação. Caso isso seja alcançado, se reduz velocidade de hidratação significativamente.

Em tópicos posteriores, alguns métodos foram testados a fim de dificultar a protonação da magnésia e assim reduzir a hidratação, ressaltando que este foi apenas um dos métodos utilizado no combate aos efeitos da reação de hidratação. Outros métodos, como modificar a forma de crescimento dos cristais de hidróxido na estrutura do material, e reduzir a quantidade de água da suspensão, também foram avaliadas no presente trabalho e serão apresentados posteriormente.

Outra consideração importante é que a cinética varia de acordo com a temperatura na qual a reação está ocorrendo, da fonte de magnésia utilizada (em função de diferenças de reatividade entre diferentes magnésias) entre outros fatores. Neste caso, apesar dos aspectos termodinâmicos serem

similares, a cinética é diferente, e as etapas determinantes da velocidade podem variar.

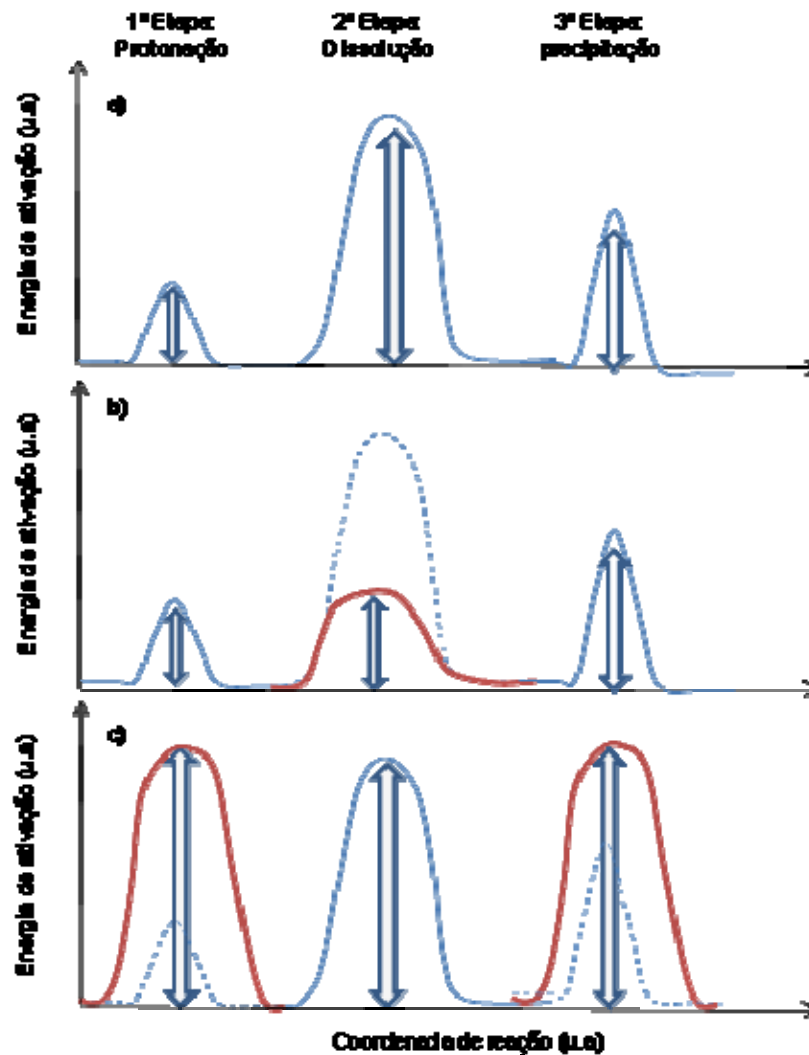


Figura 4.5 Energia de ativação em função das etapas da reação de hidratação em três situações hipotéticas: a) Sem nenhuma intervenção b) Com adição de algum catalisador e c) adicionando algum retardante.

Do ponto de vista físico e mecânico, a expansão e a resistência mecânica em função do tempo estão apresentadas na Figura 4.6 juntamente com o respectivo grau de hidratação.

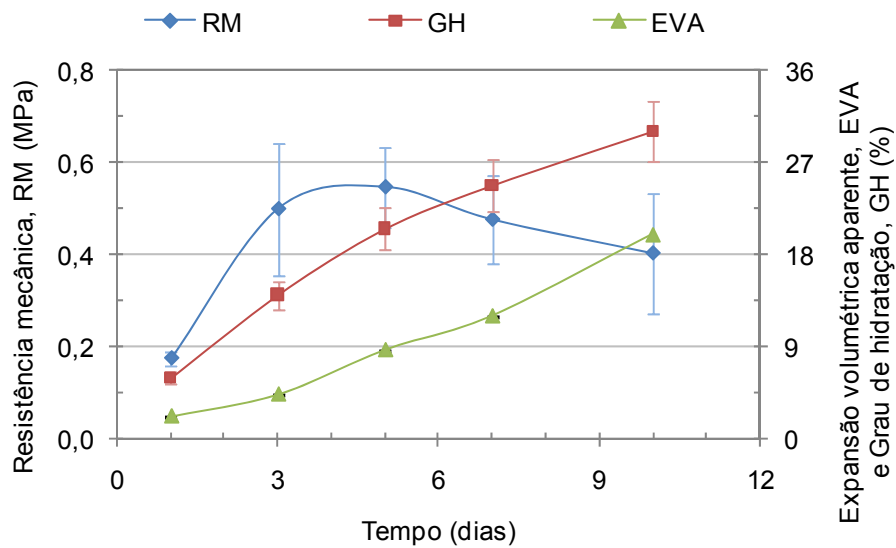


Figura 4.6 Grau de hidratação, EVA e Resistência mecânica em função do tempo para amostras de sínter de MgO (M20 <45µm).

Pode-se observar que o grau de hidratação e a expansão sempre aumentam (até atingirem um limiar que durante este experimento não foi atingido, mas a Figura 4.8 mostra claramente), enquanto a resistência mecânica passa por um ponto de máximo. Antes deste ponto, há um aumento na resistência mecânica associado a dois fatores: a) secagem dos corpos de prova e b) hidratação da magnésia. Com respeito ao segundo ponto, a magnésia pode ser comparada ao cimento curando. O cimento gera fases hidratadas conferindo elevada resistência mecânica à verde ao material. Entretanto, a hidratação da magnésia, após algum tempo passa a ser deletéria, e a hidratação prejudica a integridade do material. Portanto, controlar a reação de hidratação na maioria das vezes é mais importante do que evitá-la completamente.

O esquema apresentado na Figura 4.7 ilustra o que ocorre com o corpo de prova com o decorrer dos dias. Inicialmente há um aumento de resistência mecânica pela diminuição da porosidade (representada em branco). A partir de certo tempo, a hidratação passa a ser deletéria porque não suporta as elevadas tensões devido à expansão e trinca.



Figura 4.7 Esquema representativo da variação da microestrutura do material com o decorrer dos dias.

4.1.2 Variação da fonte de magnésia

Conforme citado anteriormente, apesar da termodinâmica da reação de hidratação ser a mesma para qualquer magnésia, ou seja, os fatores termodinâmicos como constante de equilíbrio, ΔG e ΔH não variarem, os fatores cinéticos variam.

Foram testados quatro tipos de magnésia cuja caracterização é apresentada na Tabela 3.1 (pg 33), onde as magnésias M20 e M30 são classificadas como sinter de MgO, i.e, passam por duas etapas de tratamento térmico: calcinação e sinterização e, portanto, são menos reativas. A magnésia cáustica é uma magnésia que sofre apenas um processo térmico (calcinação) e, portanto, apresenta maior reatividade e conseqüentemente maiores problemas relacionados à hidratação.

A principal diferença entre a magnésia M20 e M30 é a pureza. Cada uma delas é proveniente de uma mina e, portanto possuem diferentes características químicas, principalmente quando diz respeito ao tipo e quantidade de impurezas.

Para ilustrar a grande diferença de reatividade entre o sinter e a magnésia cáustica, o gráfico de expansão em função do tempo para os dois tipos diferentes de magnésia é apresentado na Figura 4.8. Observa-se que há uma grande defasagem da reação de hidratação do sinter em relação à magnésia cáustica, além dos níveis finais de expansão serem bastante diferenciados.

“quebra” é responsável pela completa desintegração do corpo de prova, reduzindo-o a pó, conforme mostrado na Figura 2.3 (pg 11).

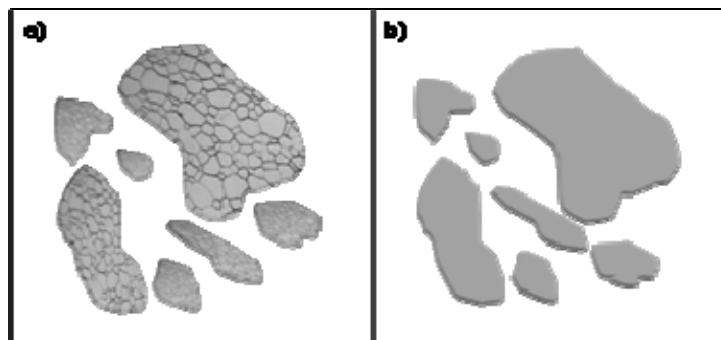


Figura 4.9 Esquemática das partículas: a) de magnésia cáustica policristalinas e b) do sinter de magnésia monocristalinas. Apresentam tamanhos próximos, mas possuem diferentes reatividades.

Uma comparação da hidratação de diferentes tipos de sinter de magnésia foi realizada utilizando a técnica de potencial zeta. Na Figura 4.10 é apresentado o potencial zeta absoluto em função do tempo enquanto na Figura 4.11, os mesmos dados de potencial zeta foram normalizados pelo valor inicial em função do tempo.

Os dois gráficos são apresentados porque o equipamento de medição do potencial zeta considera que o tamanho das partículas é constante e igual ao D_{50} (tamanho médio de partículas). Isso pode levar a alguns erros quando é necessário comparar valores absolutos entre diferentes materiais, pois cada matéria prima utilizada no trabalho possui uma distribuição de tamanho de partículas e não apenas partículas com valores de D_{50} constantes. Por exemplo, o D_{50} do M30<75 μm é 23 μm , então no software do equipamento é fixado esse valor e o cálculo de potencial zeta é baseado nesse tamanho. O programa desconsidera a distribuição do tamanho das partículas.

Desta forma, é mais representativo, para fins de comparação, verificar a variação do potencial zeta com o decorrer do tempo, ou seja, o quanto ele decai ou aumenta em relação ao seu valor inicial desconsiderando seu valor inicial. A normalização do potencial zeta faz com que a etapa da protonação da

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

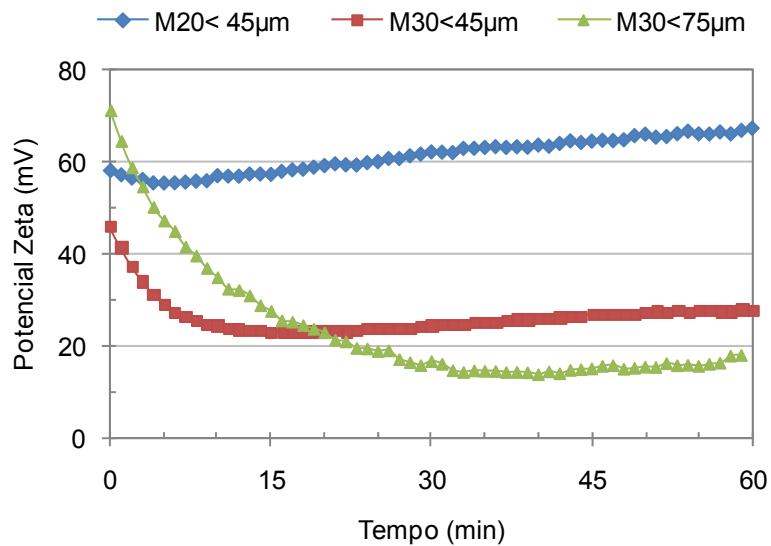


Figura 4.10 Potencial zeta em função do tempo em valores absolutos.

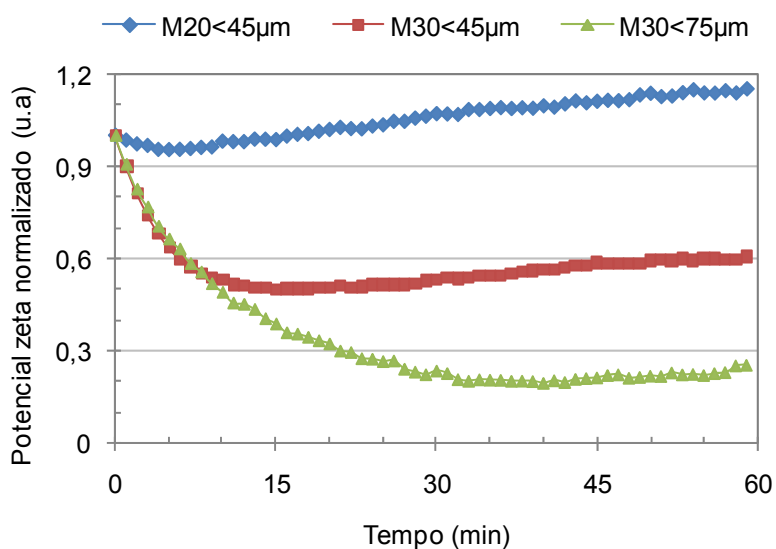


Figura 4.11 Potencial zeta em função do tempo normalizado pelo valor inicial.

Analisando o gráfico da Figura 4.11 pode-se verificar que o M20 é o síntere que apresenta a menor queda no potencial zeta, i.e, menor reatividade. Entre os sínteres M30, os dois apresentam comportamentos similares, mas o M30<75 µm parece mais reativo devido à sua maior dissolução.

A explicação para esse resultado parece não ser óbvia, pois se considerarmos a granulometria e a área superficial dos dois sinteres apresentados na Tabela 3.1, o M30<45 μ m seria mais reativo (maior área superficial e menor tamanho de partículas). Sugere-se, portanto, que alguma mudança no processo de obtenção do síter tenha gerado essa diferença na reatividade ou algo que não foi detectado no presente trabalho.

O gráfico de grau de hidratação para as suspensões mais concentradas (80%p de sólidos) apresentado na Figura 4.12 confirma que o síter M30<75 realmente hidrata em maior proporção, apesar dos valores serem parecidos.

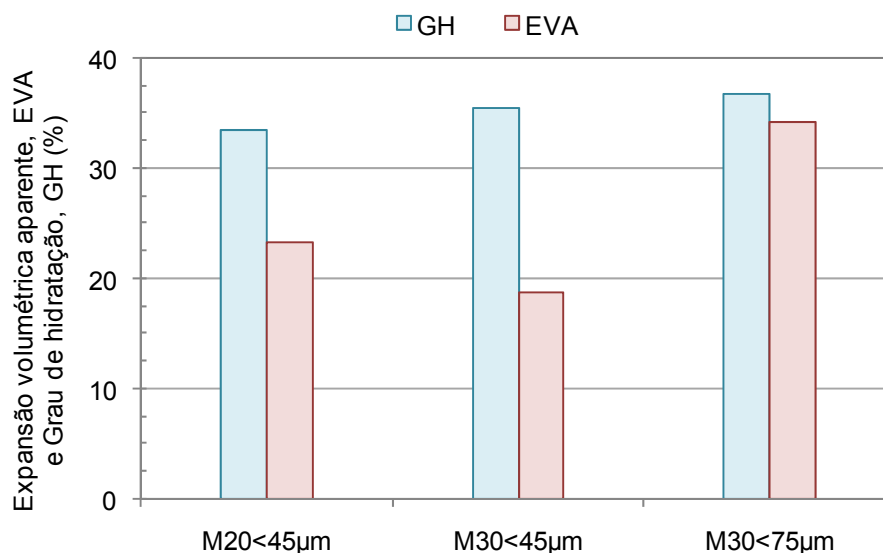


Figura 4.12 Grau de hidratação e EVA para amostras dos três diferentes tipos de magnésias sinetrizadas.

Além disso, em suspensões mais concentradas, observa-se uma característica de dispersão bastante diferenciada (Figura 4.13). O M20 apresentou a maior fluidez e a menor viscosidade. O M30<45 μ m e o M30<75 μ m apresentaram praticamente a mesma fluidez, enquanto a viscosidade do M30<45 μ m foi maior em relação ao M30<75 μ m. Isso sugere alguma mudança no comportamento reológico. Normalmente, quanto menor as partículas, maior a viscosidade da suspensão, pois é maior a quantidade de água para envolver as partículas, já que a área superficial é maior.

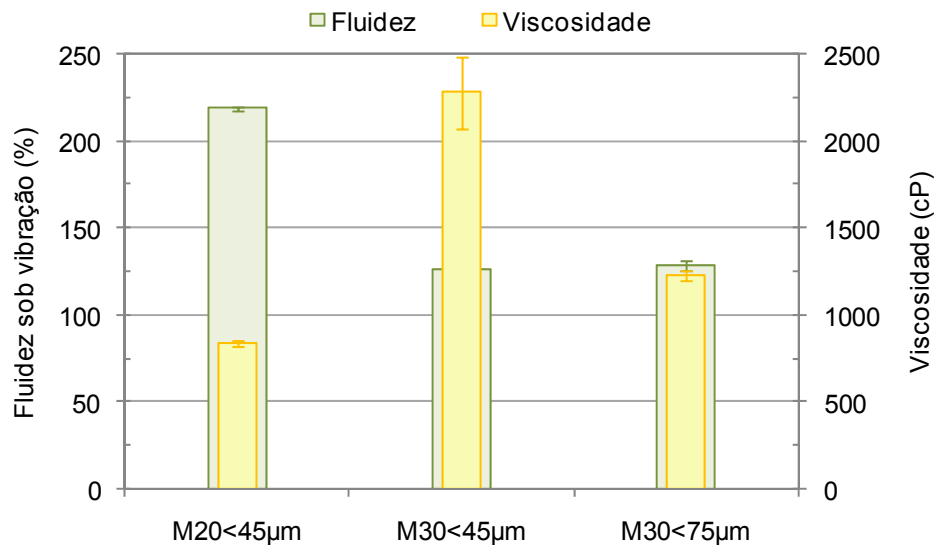


Figura 4.13 Fluidez e Viscosidade para amostras de três diferentes magnésias sinterizadas.

O comportamento da expansão volumétrica aparente pode ser explicado considerando os dois aspectos: GH e dispersão. Teoricamente esperava-se que quanto maior o grau de hidratação, maior a expansão gerada. Entretanto, esta correspondência não foi observada, devido à sensibilidade da técnica de EVA em relação à reologia das amostras. Quando há uma dispersão muito eficiente e a fluidez fica muito elevada, pode ocorrer uma sobra de água na superfície (segregação) da amostra e como conseqüência, a amostra pode apresentar trincas e a medida de expansão ser afetada, pois a expansão se concentrará toda nesta trinca. Esse efeito pôde ser observado em várias etapas do trabalho.

4.1.3 Efeito da temperatura na reação de hidratação

Conforme os dados termodinâmicos da reação de hidratação (no equilíbrio) apresentados na Tabela 4.1, pode-se concluir que a reação de hidratação nas condições de 298K é exotérmica ($\Delta H < 0$), espontânea ($\Delta G < 0$) e que o sistema perde entropia ao formar $Mg(OH)_2$ ($\Delta S < 0$). A perda de entropia

é devido a formação de um sólido (S) pela reação entre um sólido mais um líquido (L), ou seja, um sistema com maior entropia (L+S) passando a ser um sistema com menor entropia (S) e, por isso, uma variação negativa de entropia. O ΔG negativo mostra que em 298K a contribuição entálpica a favor da reação de hidratação é maior que a contribuição entrópica que atua contra a reação de hidratação, e, por isso, a reação de hidratação acontecerá.

Tabela 4.1 Parâmetros termodinâmicos da reação de hidratação do MgO a 298K [21].

$\text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	
Parâmetro	Valor (cal/mol)
ΔH	-9.000
ΔG	-6.700
ΔS	-8 K^{-1}

Quando a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) de uma reação é positiva, a reação não ocorre e a mesma é considerada não-espontânea. Portanto, uma forma de evitar que uma reação ocorra é tornando o ΔG da reação positiva. Uma observação importante é que os dados termodinâmicos são úteis para dizer se é possível ou não que uma reação ocorra, entretanto, uma vez que seja possível ocorrer a reação, sua velocidade não pode ser estimada pela termodinâmica, mas sim pela cinética. No caso da hidratação da magnésia, como o ΔG é negativo (a 298K) deve-se estudar a cinética de reação paralelamente a termodinâmica.

Considerando a Equação 4.5 e os dados fornecidos na Tabela 4.1, observa-se que a reação passa a não ocorrer se o fator $-T\Delta S$ for positivo suficiente para sobrepor a contribuição negativa do termo ΔH . Isso pode ser obtido se a temperatura (T) sofrer um acréscimo, tornando o termo $-T\Delta S$ que a 298K é 2.184 cal/mol maior que a contribuição entálpica. Portanto, espera-se que um aumento da temperatura torne a reação de hidratação não espontânea de forma que ela não aconteça.

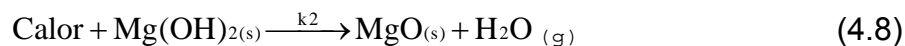
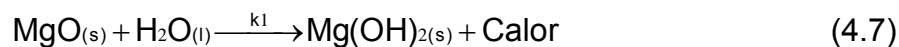
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.5)$$

onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é variação da entalpia do sistema e ΔS é a variação da entropia do sistema.

Entretanto, considerando aspectos cinéticos da reação direta (hidratação) e da reação inversa (desidratação), observa-se que um aumento de temperatura, i.e, um maior fornecimento de calor para a reação, deve favorecer a reação de hidratação, assim como para a maioria das reações químicas, pois aumenta a probabilidade das moléculas de água entrarem em contato com as partículas de MgO. Muitas vezes, a velocidade de uma reação química aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, seguindo uma Equação conhecida por Equação de Arrhenius:

$$k \propto e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (4.6)$$

onde k é a constante de velocidade, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em kelvin. Por outro lado, devemos considerar que a reação é reversível, e pelo fato de ser exotérmica, o calor está na parte dos produtos da reação, conforme mostrado nas seguintes equações:



Pelo princípio de deslocamento químico (de Le Chatelier), se aumentamos o fornecimento de um produto de reação, deslocará a reação para a formação de reagentes, ou seja, o fornecimento de calor deveria favorecer a reação inversa e desfavorecer a reação direta. Isso significa que a constante de equilíbrio da reação direta, k_1 , aumentará em maior proporção que k_2 (constante de equilíbrio da reação reversa), conforme as Equações 4.7 e 4.8.

Se um aumento da temperatura provocar um aumento maior em k_2 do que k_1 espera-se que um aumento da temperatura favoreça a reação inversa. Entretanto, o fato de k_2 aumentar mais rapidamente que k_1 não assegura que esse aumento em k_2 seja suficiente para superar k_1 . Para exemplificar podemos considerar o gráfico esquemático apresentado na Figura 4.14 para a variação das constantes k_1 e k_2 em função da temperatura para uma reação hipotética. Somente a partir de uma determinada temperatura, k_2 passa a ser suficientemente maior que k_1 e, portanto, a predominar a formação dos reagentes. Por exemplo, se considerarmos uma reação cujo $k_1=10^{-1}$ e $k_2=10^{-9}$, um aumento de temperatura qualquer poderá dobrar k_1 tornando-o $2 \cdot 10^{-1}$ enquanto k_2 se multiplica por 100 tornando-se 10^{-7} . Isso mostra que mesmo o aumento de k_2 sendo maior de que k_1 (50 vezes maior), k_1 ainda é predominante. Portanto, dependendo da reação, k_1 e k_2 são de uma grandeza e respondem diferentemente com o aumento da temperatura.

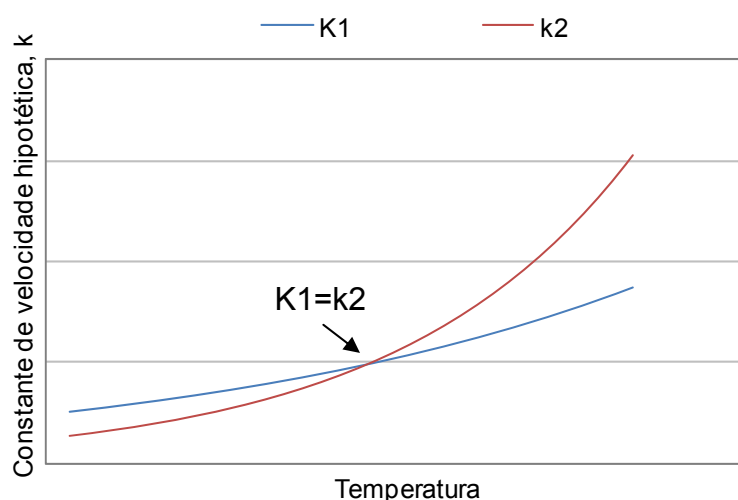


Figura 4.14 Gráfico esquemático da variação das constantes de velocidade da reação direta (k_1) e da reação inversa (k_2) causada pelo aumento da temperatura.

Para o caso da reação de interesse, sabemos que a decomposição do hidróxido ocorre acima de 325°C . Isso significa que k_2 passa a superar k_1 somente quando a temperatura alcança a proximidade dos 300°C .

Portanto, os pontos que devem ser considerados são que o aumento da temperatura poderia:

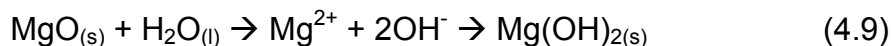
- Inverter o sinal do ΔG da reação tornando-o negativo e, portanto, evitando a reação de ocorrer; ou

- Favorecer a reação inversa devido ao maior aumento da constante k_2 em relação ao aumento em k_1 . Isso poderia reduzir a velocidade da reação de hidratação; ou

- Favorecer a reação direta pelo aumento da temperatura. A reação pode ser favorecida devido à maior probabilidade de colisões entre os reagentes (água e MgO).

Tendo em vista as três influências que o aumento na temperatura pode ocasionar na reação de hidratação, realizou-se um estudo para monitorar a reação de hidratação em temperaturas que variam de 10°C até 80°C. Os ensaios realizados foram de condutividade iônica e G' em função do tempo.

As medidas de condutividade foram realizadas para avaliar a presença de espécies iônicas em função do tempo, ou seja, os íons Mg^{2+} e OH^- . O óxido de magnésio em contato com a água é dissolvido segundo a equação:



Devido a geração de espécies iônicas, o meio deve ser condutor e ao formar hidróxido espera-se que a condutividade decaia, ou que ao menos uma mudança na taxa de condutividade seja observada.

A Figura 4.15 mostra os resultados de medida de condutividade iônica em função do tempo das suspensões aquosas de magnésia, 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. Portanto, pode-se dizer que a reação de hidratação ocorre em duas etapas para as condições estudadas (magnésia cáustica com 80%p de sólidos): dissolução e precipitação.

Os resultados das medidas de condutividade iônica das suspensões de magnésia 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.

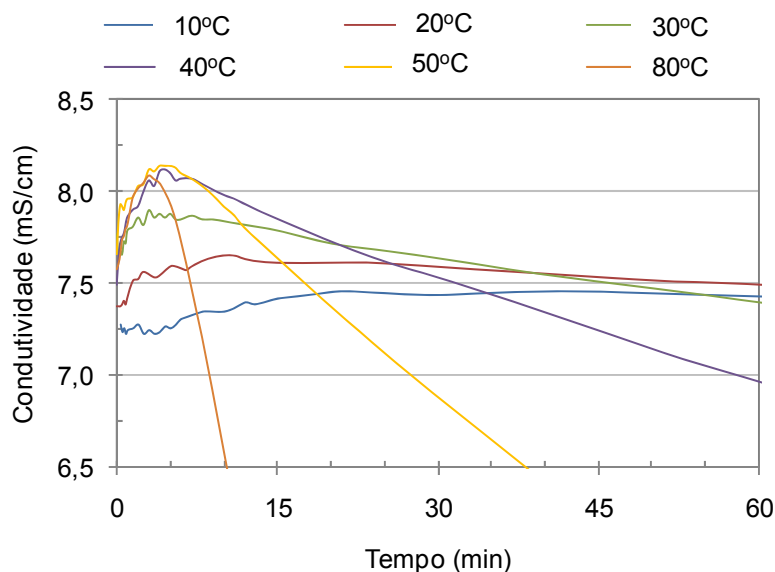


Figura 4.15 Medidas de condutividade em função do tempo para diversas temperaturas.

Outra observação importante é a velocidade com que cada etapa ocorre separadamente. Para uma determinada temperatura, por exemplo, 40°C, a dissolução (aumento da condutividade) ocorre nos primeiros 5 minutos, ou seja, logo após o contato da magnésia com a água, enquanto a segunda etapa (precipitação que está relacionada a diminuição da condutividade) ocorre ao longo dos 80 minutos seguintes, e iria continuar por um bom tempo se a medida fosse continuada. Isso pode ser verificado para as demais temperaturas, ou seja, a dissolução ocorre mais rapidamente que a precipitação.

No item anterior (4.1.1) observou-se comportamento distinto, no qual a etapa determinante da velocidade foi a dissolução. Essa diferença é consequência dos estudos terem sido realizados com magnésias que

apresentam diferentes reatividades. No primeiro estudo, a magnésia utilizada foi o sínter de magnésia em 12,5%p de sólidos enquanto nesse segundo estudo, as suspensões são de magnésia cáustica muito mais reativas e em concentração de 80%p de sólidos. O fato de serem magnésias diferentes modifica a cinética da reação de hidratação.

Conforme citado anteriormente, quando duas etapas de reação estão presentes, a etapa mais lenta é conhecida como etapa determinante da velocidade da reação, sendo considerada importante do ponto de vista do controle cinético de uma reação, pois reduzindo a energia ativação para esse processo, é possível aumentar a velocidade de reação.

Para exemplificar o conceito de etapas de reação para o caso da reação de hidratação da magnésia, a seguir é mostrado um esquema de energia *versus* coordenada de reação (Figura 4.16). Esse gráfico mostra a barreira energética que o reagente (MgO) deve vencer até se tornar o produto de reação (Mg(OH)₂). Primeiramente há uma pequena barreira energética associada à etapa de dissolução (a etapa mais rápida), seguida por uma barreira energética maior relacionada à etapa de precipitação. Fazendo um paralelo, seria como se uma bola tivesse que vencer duas barreiras energéticas (nesse caso, barreiras de energia potencial), ou seja, a bola deve escalar dois obstáculos, um com uma altura pequena e outro mais alto. Quanto maior a energia cinética que essa bola possui, mais rápido é o processo como um todo e maior a probabilidade de a bola conseguir superar a segunda barreira. Na reação de hidratação, quanto maior a energia cinética e vibracional dos reagentes proporcionadas pelo aumento na temperatura, mais rápida é a reação como um todo. A partir de uma temperatura, esta energia passa a ser suficiente para que a primeira etapa não seja perceptível. Esquemáticamente, seria a sobreposição das duas barreiras energéticas.

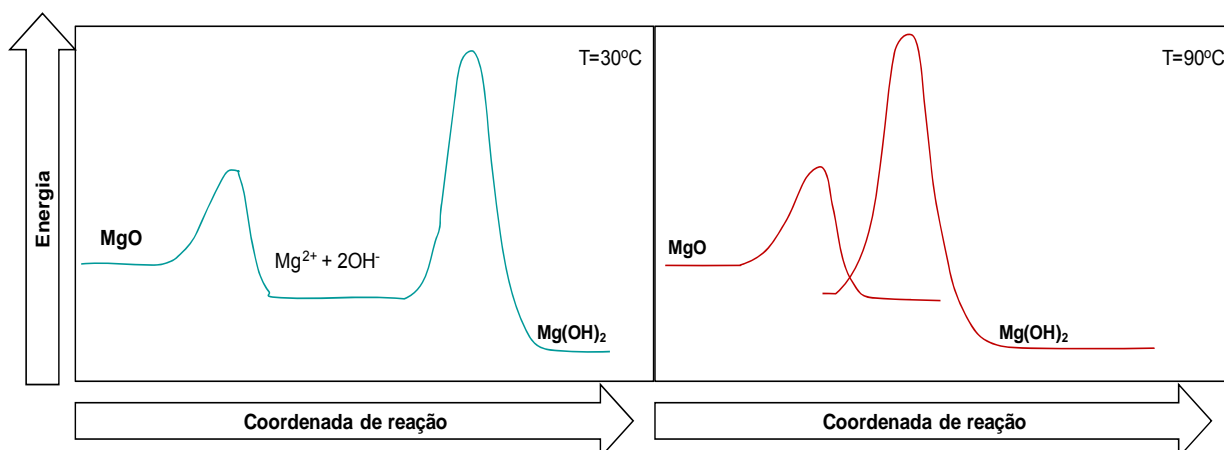


Figura 4.16 Etapas da reação de hidratação (dissolução/precipitação) para o MgO esquematicamente representadas.

A partir dos dados do gráfico apresentado na Figura 4.15, três parâmetros foram analisados em termos do comportamento da condutividade em função da temperatura: a taxa de decaimento, D (fornece informações a respeito da velocidade de precipitação do hidróxido); o tempo decorrido até o ponto máximo da curva de condutividade, t_{CM} (representa o tempo necessário para o início da precipitação) e o nível máximo de condutividade alcançado, C_M (relacionado a quantidade de íons adsorvidos na superfície da magnésia)

A variação desses três parâmetros com a temperatura é mostrada na Figura 4.17, na qual as linhas contínuas correspondem às medidas realizadas experimentalmente e as tracejadas, uma extrapolação para maiores temperaturas. Observa-se que o aumento da temperatura levou a um aumento na velocidade de precipitação (aumento de D) e à antecipação da precipitação (diminuição de t_{CM}). O nível de condutividade máxima (C_M) se manteve aproximadamente fixo após elevação até os 40°C, indicando que nas maiores temperaturas um mesmo nível máximo de adsorção foi atingido.

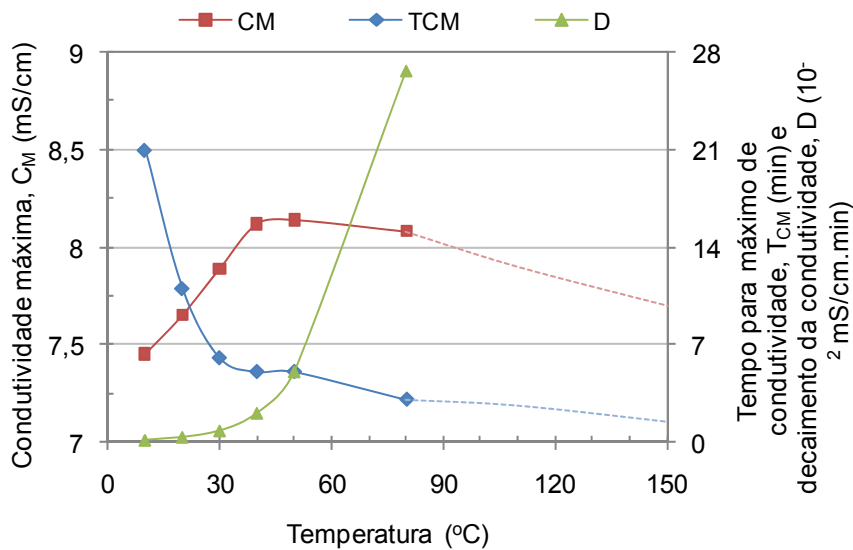


Figura 4.17 Tempo para início da precipitação, velocidade de precipitação e condutividade máxima em função da temperatura.

Se traçadas linhas de tendência para as curvas apresentadas na Figura 4.17 obtém-se a Figura 4.18, sendo possível observar que a curva do decaimento da condutividade aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura segundo a Equação: $D=0,062\exp^{0,0804.T}$, onde T é a temperatura. Dessa forma sugere-se que a influência da temperatura está sendo cinética, pois a precipitação de hidróxido está aumentando exponencialmente com um aumento da temperatura, conforme a relação de Arrhenius da teoria das colisões. Isso sugere que as temperaturas fornecidas ao sistema não foram suficientes nem para inverter o sinal do ΔG (pelo aumento da contribuição entrópica desfavorável à reação), nem para aumentar substancialmente k_2 em relação a k_1 a ponto de k_2 se tornar muito maior que k_1 . Como citado anteriormente k_2 passa a ser substancialmente maior que k_1 em temperaturas acima de 300°C, que é quando se inicia a decomposição do hidróxido de magnésio para formar MgO, ou seja, a reação inversa.

A linha de tendência mais próxima para a condutividade máxima atingida até 40°C pode ser linear com a Equação $C_M= 0,0225.T + 7,2$, mas após essa temperatura, a dissolução não é mais facilitada pelo aumento da temperatura e a curva passa a não ter mais linha de tendência linear, pois após esta

temperatura já há energia vibracional e cinética das partículas suficiente para sobrepor a etapa de dissolução à etapa de precipitação conforme mostrado na Figura 4.16.

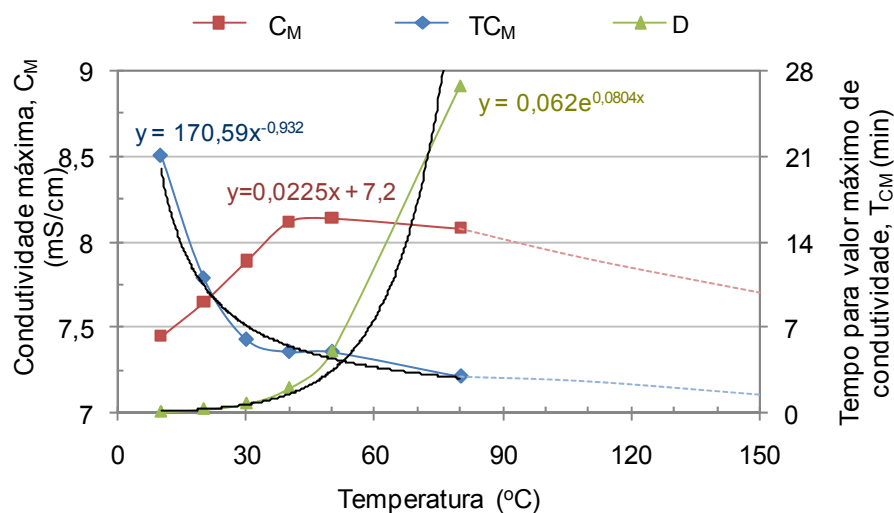


Figura 4.18 Tempo para início da precipitação, velocidade de precipitação e condutividade máxima em função da temperatura com as respectivas linhas de tendência.

A Figura 4.19 mostra os resultados obtidos nos ensaios oscilatórios do módulo de armazenamento (G') em função do tempo para diferentes temperaturas. O aumento de G' representa o enrijecimento da suspensão que está relacionado à precipitação de $Mg(OH)_2$ na superfície das partículas. A formação dessa camada diminui a mobilidade das partículas na suspensão e aumenta as interações entre elas. Como resultado, a suspensão começa a se tornar mais rígida em relação à suspensão inicial. Pode-se observar na Figura 4.19 que o aumento da temperatura leva a uma redução dos intervalos de tempo necessários para o início do aumento de G' e ao aumento dos valores máximos atingidos. Esses resultados indicam que para um mesmo tempo de reação, há formação de maior quantidade de hidróxido para temperaturas mais elevadas e evidenciam a dependência da etapa de precipitação com a temperatura.

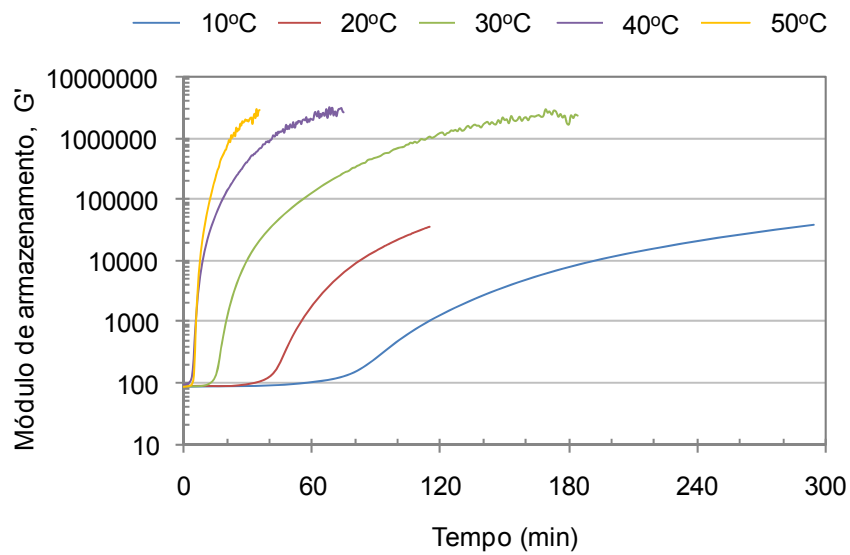


Figura 4.19 Módulo de armazenamento (G') em função do tempo para suspensões de magnésia cáustica em diferentes temperaturas.

Para verificar a relação entre G' e a queda da condutividade, os valores de G' e de condutividade foram incluídas no mesmo gráfico e são apresentados na Figura 4.20.

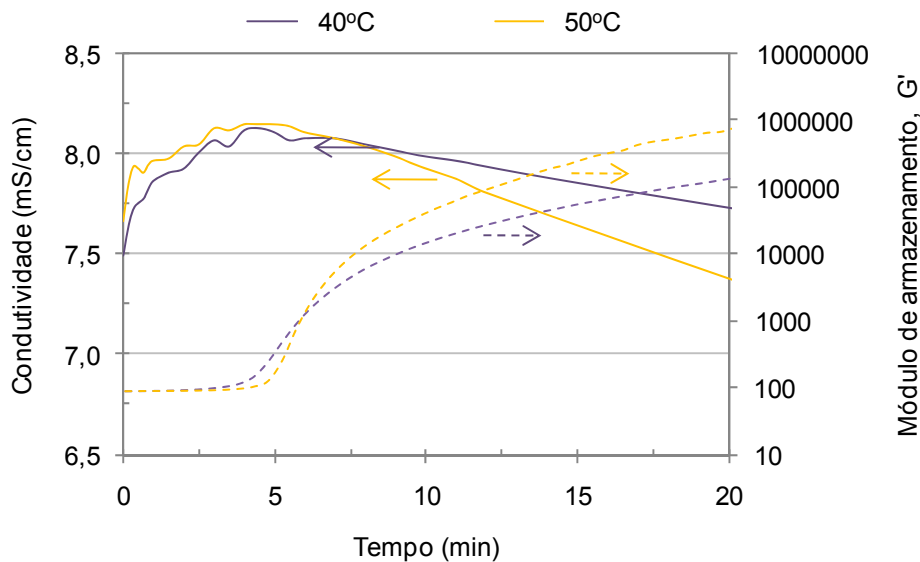


Figura 4.20 Módulo de armazenamento, G' , e condutividade em função do tempo para diferentes temperaturas (40° e 50 °C).

Observa-se que o G' começa a aumentar no momento em que a condutividade começa a cair, sugerindo que ambos estão relacionados à precipitação de hidróxido.

Outro teste que foi realizado foi a avaliação da condutividade considerando como variável o teor de dispersante (Figura 4,21). Com o aumento do teor de dispersante, a condutividade máxima atingida aumenta e, além disso, o tempo para que se atinja a condutividade máxima também aumenta, conforme mostrado na Figura 4.22.

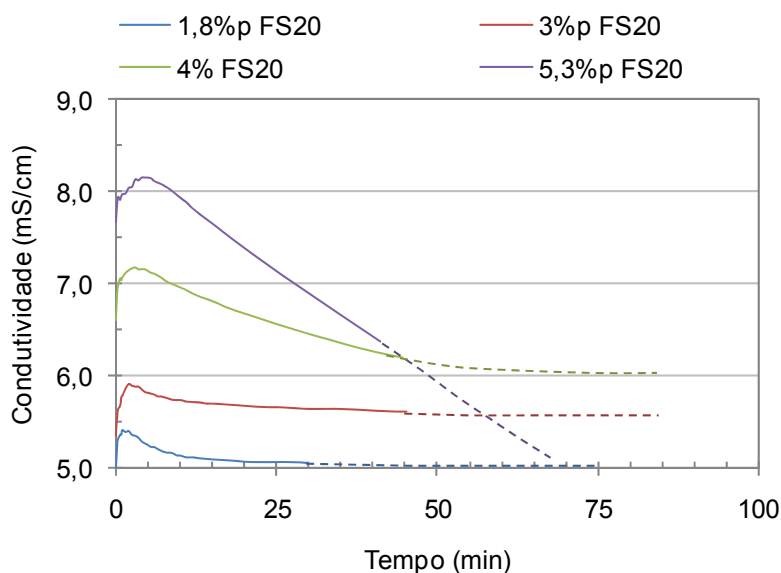


Figura 4.21 Diferentes concentrações de dispersante e sua influencia na condutividade das suspensões.

Isso significa que um aumento no teor de dispersante leva a um aumento no tempo que o hidróxido inicia sua precipitação, mostrando que a dispersão atua contra a reação de hidratação. Por outro lado, há um aumento na condutividade máxima com a quantidade de dispersante. Isso porque o dispersante, cuja estrutura química é sigilo industrial, pode apresentar espécies iônicas que levariam a um aumento da condutividade iônica, pois a condutividade medida é uma somatória da contribuição de todas as espécies iônicas. Outro fator que pode influenciar na maior medição de condutividade máxima é um fator puramente experimental. Quando se aumenta o teor de dispersante do sistema, a viscosidade diminui significativamente e, portanto a

mobilidade dos íons (fator esse que influencia na detecção do sinal do equipamento) aumenta resultando em um maior sinal de condutividade.

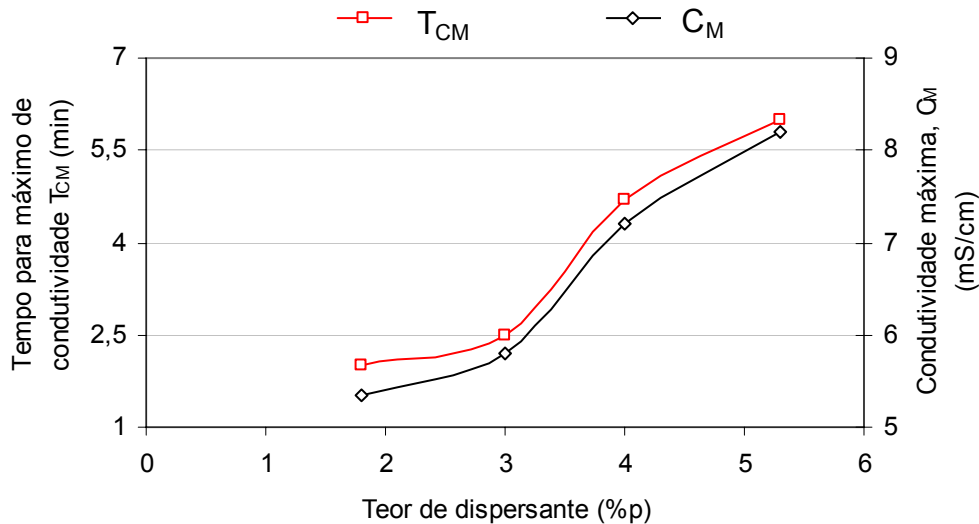


Figura 4.22 Condutividade máxima atingida (C_M) e tempo para a condutividade máxima (T_{CM}) em função do teor de dispersante utilizado nas suspensões.

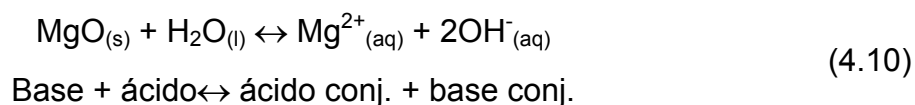
Nesta etapa do trabalho concluiu-se que a hidratação da magnésia ocorre em duas etapas e que a extrapolação dos dados leva à união entre os dois mecanismos que se diferenciam principalmente na cinética e na possibilidade de detecção. Os ensaios oscilatórios sugerem que o início da precipitação leva a um maior contato entre as partículas que, com o passar do tempo, pode evoluir para o tensionamento da estrutura e seus problemas de expansão. O mecanismo unificado permite propor algumas possibilidades em termos de evitar os problemas causados pela hidratação da magnésia: a) evitar o processo de adsorção da água na superfície da partícula; b) evitar a precipitação do $Mg(OH)_2$; c) acomodar os produtos formados, seja por menores velocidades de reação, menores quantidade de produto formado ou, ainda, maior espaço para sua acomodação na microestrutura.

4.1.4 A Influência do meio de reação na hidratação da magnésia

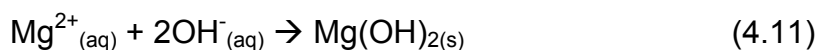
A hidratação da magnésia no concreto ocorre na presença de diversos íons, principalmente íons provenientes do cimento, como Ca^{2+} , OH^- e Al^{3+} . Por isso, é importante conhecer a maneira que o meio de reação influencia na hidratação da magnésia.

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.

Como citado anteriormente, em água (pH 7) o MgO atua como base e o meio atua como ácido gerando os respectivos ácido e base conjugados, conforme a definição de acidez de Brønsted e Lowry, segundo a seguinte equação:



Dessa forma, caso o pH seja alterado, afetará os equilíbrios presentes na solução, pois a adição de íons OH^- é determinante tanto para a dissolução da magnésia (Equação 4.10) como para a precipitação de hidróxido pela equação abaixo:



Por outro lado, pelo fato de os óxidos não serem completamente solúveis, o sistema apresenta duas fases e por isso é classificado como suspensão, onde os íons dissolvidos constituem a fase aquosa e as partículas que não se dissolveram constituem a fase sólida. Portanto, quando se trata de suspensões, é necessário um domínio não só das reações que ocorrem na fase aquosa (dissolução de íons, por exemplo) mas também das reações que ocorrem na interface sólido/líquido, ou seja, na superfície das partículas.

As reações de interface são reações ácido/base também, e o conceito envolvido é muito semelhante ao caso de soluções. Nas reações de interface, uma grandeza bastante relevante de ser estudada 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, i.e., base. Analogamente, quando as cargas superficiais do óxido estão positivas o óxido atua como base (doador de densidade eletrônica) frente ao meio.

Essas reações de interface ocorrem devido à diferença de acidez e basicidade entre o óxido e o meio de forma que quando o meio estiver mais básico que o óxido ele passa a atuar como base e o óxido por sua vez atua como ácido. No ponto em que ocorre essa inversão temos que o óxido e o meio têm a mesma acidez e por isso nenhum atua como ácido ou base e o pH nesse ponto é chamado de Ponto de Carga Zero (PCZ), pois o potencial zeta nesse pH do óxido é zero. Quanto maior o PCZ do óxido, maior seu caráter básico, pois somente a pHs extremamente básicos o meio se torna mais básico que o óxido, como é o caso do MgO em que o pH necessário para essa inversão é próximo a 12.

Dessa forma, o pH é um forte contribuinte quando se diz respeito à basicidade ou acidez dos óxidos, tanto para reações em meio aquoso (dissolução/precipitação) como para reações de interface (protonação ou hidroxilação). Para alterar reações que ocorrem em suspensão (como reduzir a hidratação da magnésia), podemos modificar os dois tipos de equilíbrios químicos: os relacionados à interface e os relacionados ao meio aquoso. A análise das reações de interface será realizada posteriormente através de adsorção de compostos químicos na superfície do MgO, cujo principal objetivo é manipular a reação de interface de forma a reduzir a reação de hidratação da magnésia.

O objetivo neste tópico do trabalho é analisar a influência do meio na reação de hidratação da magnésia, modificando-o pela introdução de variadas

espécies iônicas. Entretanto, como as reações de interface ocorrem simultaneamente, não é possível desconsiderá-las.

A reação de hidratação foi acompanhada pelo controle da temperatura da suspensão e a Figura 4.23 mostra alguns resultados obtidos.

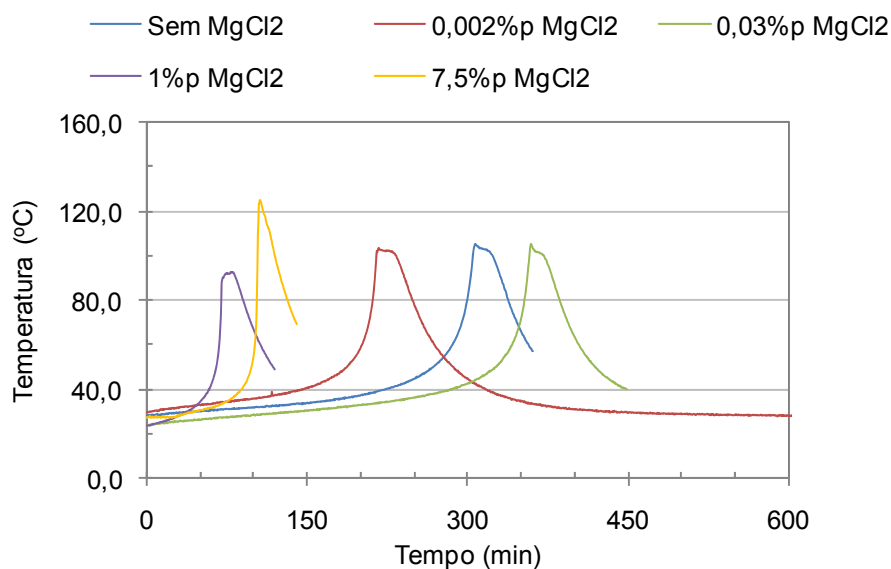


Figura 4.23 Evolução de calor da reação.

Dois parâmetros obtidos a partir da Figura 4.23 foram analisados e correlacionados com a reação de hidratação:

1) temperatura máxima atingida durante a reação ($T_{MÁX}$) está associada ao nível de supersaturação e ao potencial de dano mecânico causado pela expansão volumétrica aparente. Quanto maior a supersaturação, maior a energia da suspensão supersaturada e maior a liberação de calor durante a precipitação.

2) Tempo decorrido até o ponto de temperatura máxima ($TT_{MÁX}$), 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 conjuntamente com a expansão volumétrica aparente (EVA) em função do teor de MgCl₂ (Figura 4.24).

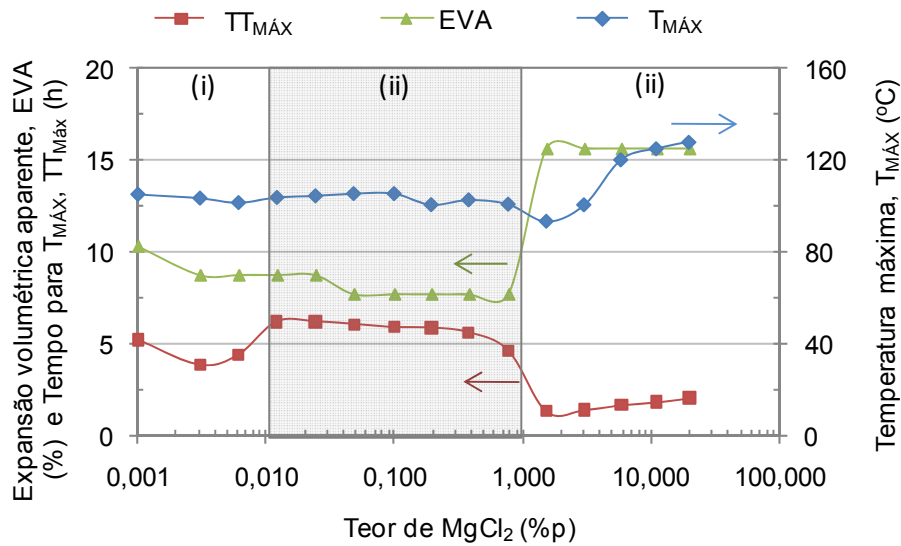


Figura 4.24 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$), Expansão Volumétrica Aparente (EVA) e temperatura máxima atingida ($T_{MÁX}$) em função do teor de $MgCl_2$ para suspensões de magnésia cáustica.

Três regiões distintas podem ser consideradas a partir da Figura 4.24 em termos do teor de $MgCl_2$ e seus efeitos. Para teores de até 0,01 % (região i) o comportamento das amostras é similar à sem aditivo. Entre 0,01 e 1 %, (região ii) foram observados os menores níveis de inchamento e os maiores tempos para início da reação. Acima de 1%p de $MgCl_2$ a reação foi acelerada e os danos gerados foram maiores (região iii).

Sugere-se que o atraso observado na região ii é consequência da formação de uma camada de íons Cl^- na interface MgO /meio aquoso. Estes íons, por serem negativos, são atraídos pela superfície da magnésia que apresenta potencial elétrico superficial positivo. Sugere-se que esta camada de íons cloreto dificulte a aproximação de íons OH^- , retardando a reação. A presença dos ânions influencia a reação de interface enquanto os íons Mg^{2+} influenciam a reação no meio aquoso. Nesse ponto, observamos que mesmo tentando analisar somente as reações em meio aquoso, é impossível desconsiderar as reações de interface, pois ocorrem simultaneamente.

Na região acima de 1%, os níveis de inchamento e exotermia se tornam mais intensos e ocorrem mais rapidamente (para algumas amostras, a

exotermia foi tão violenta que elas explodiram devido à formação de vapor de água pressurizado). Nesses casos, embora a formação da camada protetora de cloreto ocorra, há também uma grande força motriz para a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ causado pelo excesso de íons Mg^{2+} . Quando a barreira se rompe, a precipitação é mais rápida e mais intensa devido a maior força motriz. Dessa maneira, ocorre uma competição entre o efeito de proteção da barreira de íons Cl^- (contra a precipitação) e o efeito de supersaturação (a favor da precipitação), causado pela presença dos íons Mg^{2+} , ambos vindos do MgCl_2 , ou seja, ocorre uma competição entre efeito de reações de interface e de solução.

A efetividade da barreira de cloreto pode ser estimada considerando a estrutura da dupla camada formada entre a partícula sólida e o meio líquido constituído pelos íons Cl^- como uma camada interna (de Stern) juntamente com uma camada externa difusa. A Figura 4.25 relaciona de forma esquemática o nível de supersaturação com a intensidade do inchamento, e a quantidade de íons cloreto com a efetividade da barreira protetora.

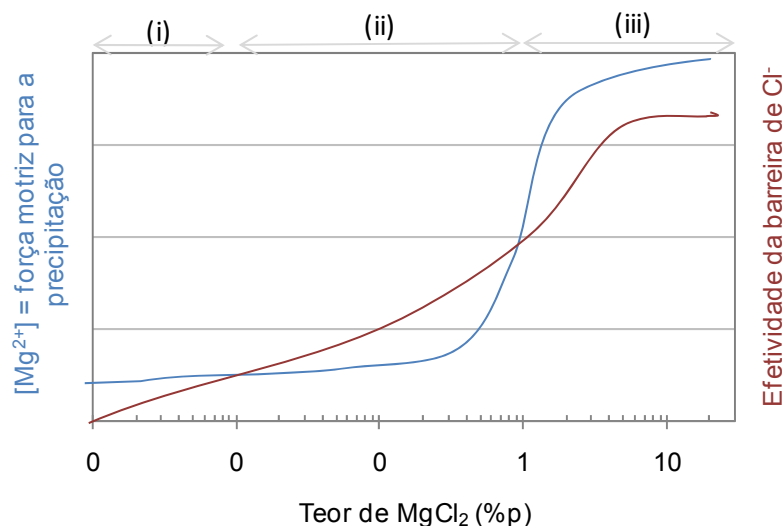


Figura 4.25 Competição entre a efetividade da barreira aniônica e a supersaturação do meio causada pela presença de Mg^{2+} .

As curvas nesse gráfico foram construídas relacionando a força motriz para a reação ocorrer, $[\text{Mg}^{2+}]$, aos níveis de inchamento obtidos (Figura 4.24) e relacionando a efetividade da barreira à variação gerada no potencial elétrico

da superfície da partícula com a adição de íons Cl^- , segundo as equações abaixo:

$$\frac{\psi}{\psi_{\delta}} = \exp(-kd) ; K \propto \left(\sum_i z_i^2 n_{i0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

onde ψ e ψ_{δ} são os potenciais na superfície da partícula e no plano de Stern respectivamente, d é a distância da partícula até o plano de Stern, z_i e n_{i0} são a valência e a concentração do íon e k é a espessura da dupla camada elétrica.

Considerando a Figura 4.25, observa-se que no início (região i), não há um aumento significativo nem na força motriz (quantidade de íons Mg^{2+}) do sistema, nem da camada protetora de Cl^- . Na região ii, há o aumento na força motriz, porém como a barreira de cloreto é muito efetiva, a reação é um pouco atrasada em relação à suspensão sem aditivos. Já na região III, apesar da barreira, a diferença de potencial devido a essa supersaturação superou a estabilidade química da barreira de cloreto, gerando uma expansão muito maior do que a suspensão sem aditivo.

Desta forma, duas contribuições podem ser entendidas em termos da diminuição de energia do sistema. a) A contribuição da supersaturação: quanto maior for a supersaturação, maior será a diminuição da energia para o sistema atingir o equilíbrio. b) A contribuição dos íons Cl^- , que diminui a energia superficial das partículas de MgO que estão positivamente carregadas. Desse modo, pode-se aumentar a força iônica da solução por meio da introdução de contra-íons, intensificando a diferença de potencial entre a superfície da partícula e a camada difusa, que leva a uma diminuição da energia do sistema.

Para comparar a efetividade das barreiras protetoras de sulfato e de cloreto, substituiu-se o MgCl_2 por MgSO_4 . Devem-se levar em consideração as duas propriedades dos contra-íons que afetam a diferença de potencial entre a superfície da partícula e a camada de Stern: sua valência e seu tamanho, conforme indica a Equação 4.12. Do ponto de vista da valência, a camada de sulfato seria a mais eficiente, enquanto que do ponto de vista do tamanho, seria a de cloreto. Os resultados estão mostrados na Figura 4.26 e sugerem

que houve um balanço entre esses dois pontos, levando a resultados similares aos obtidos para o MgCl_2 (Figura 4.24).

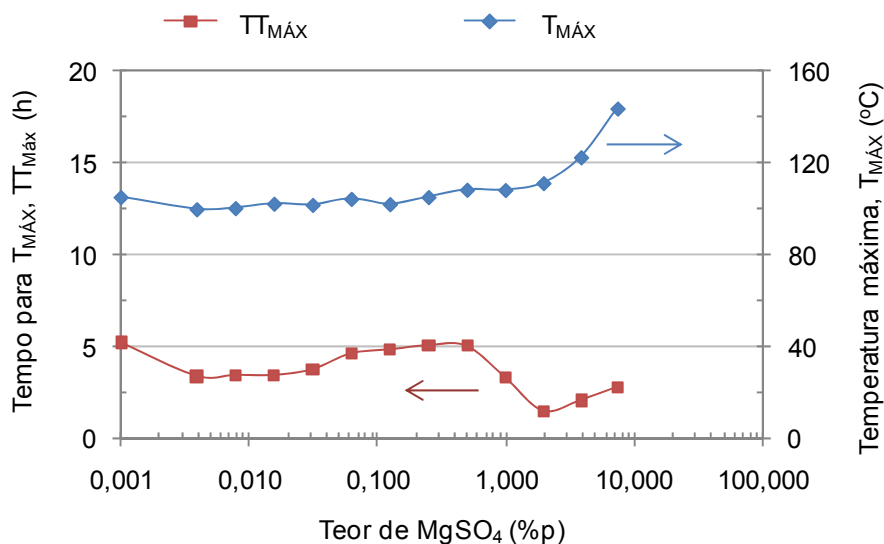


Figura 4.26 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$) e temperatura máxima atingida ($T_{MÁX}$) em função da concentração de MgSO_4 .

Para confirmar a influência da barreira protetora dos íons Cl^- na hidratação da magnésia, realizaram-se experimentos modificando o sal de cloreto utilizado. Dessa forma, há a presença dos íons cloreto sem aumentar a força motriz para a reação, ou seja, sem a adição de íons Mg^{2+} . Os resultados de exotermia da reação e inchamento para a adição de CaCl_2 são mostrados na Figura 4.27. Esses resultados revelam apenas duas regiões distintas. Para teores menores que 2%p, comportamentos similares ao observado para a suspensão sem aditivos foram observados. Por outro lado, para teores acima de 2%p de CaCl_2 , observaram-se valores de EVA e exotermia progressivamente mais lentos e menos intensos. Nesse caso, pode-se afirmar que diferentemente da suspensão com MgCl_2 , embora haja a barreira de íons cloreto, não há aumento de força motriz para a precipitação (adição de íons Mg^{2+}). Além disso, quanto maior o teor de sal adicionado, mais efetiva é a barreira e menor o nível de hidratação do material. Esse comportamento é mostrado esquematicamente na Figura 4.28.

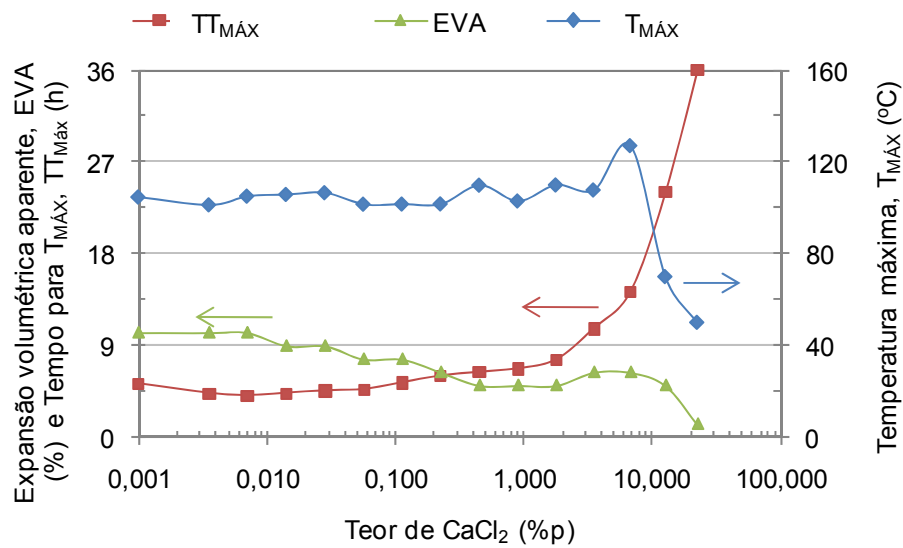


Figura 4.27 Tempo para atingir a temperatura máxima ($TT_{MÁX}$), temperatura máxima atingida ($T_{MÁX}$) e Expansão Volumétrica Aparente (EVA) em função do teor de CaCl_2 .

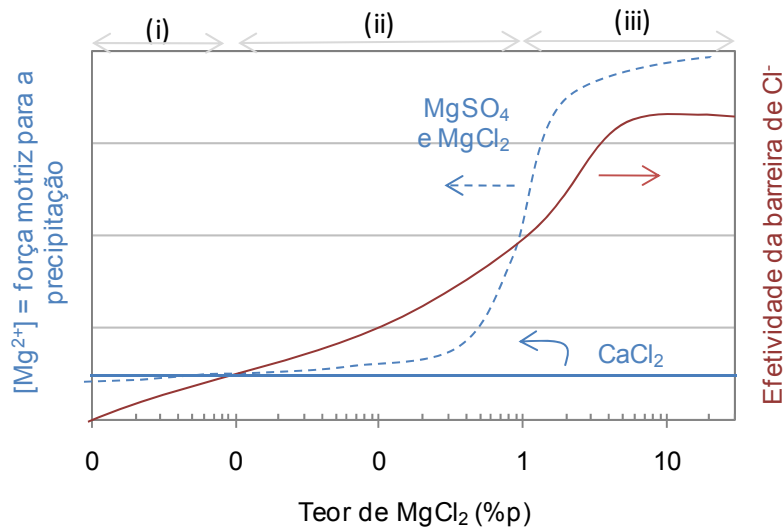


Figura 4.28 Competição entre a efetividade da barreira e a supersaturação para o CaCl_2 .

Na Figura 4.29 é apresentado, para efeito de comparação, a EVA do MgCl_2 e do CaCl_2 . Pode-se observar que a ausência da força motriz (íons Mg^{2+} em excesso) e a presença de uma camada protetora fazem com que a

expansão com adição de CaCl_2 diminua enquanto a adição de MgCl_2 faz com que o inchamento aumente (em relação à referência sem aditivos). Para o tempo de reação, um comportamento semelhante pode ser observado (Figura 4.30). Em maiores teores CaCl_2 , há um aumento do tempo para a temperatura máxima, ou seja, um atraso da reação, enquanto que a adição de sais de magnésio (tanto o MgCl_2 como o MgSO_4) leva a uma diminuição (em relação ao sem aditivo).

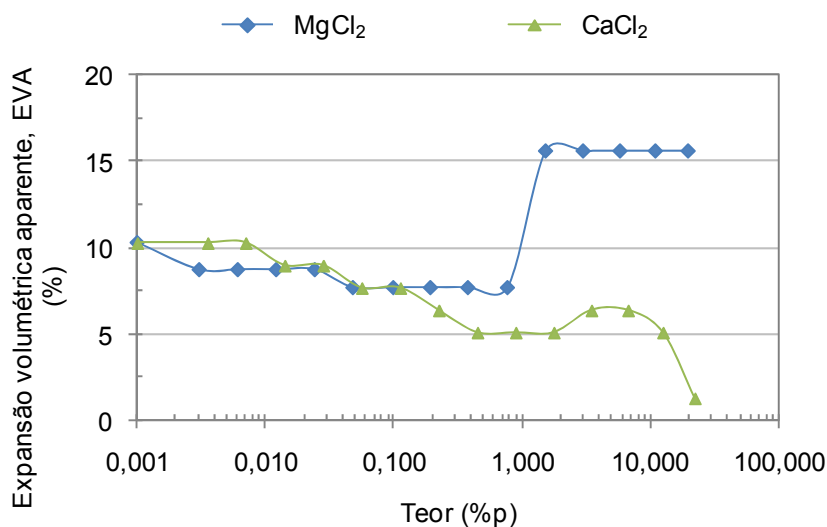


Figura 4.29 Expansão Volumétrica Aparente (EVA) para MgCl_2 e CaCl_2 .

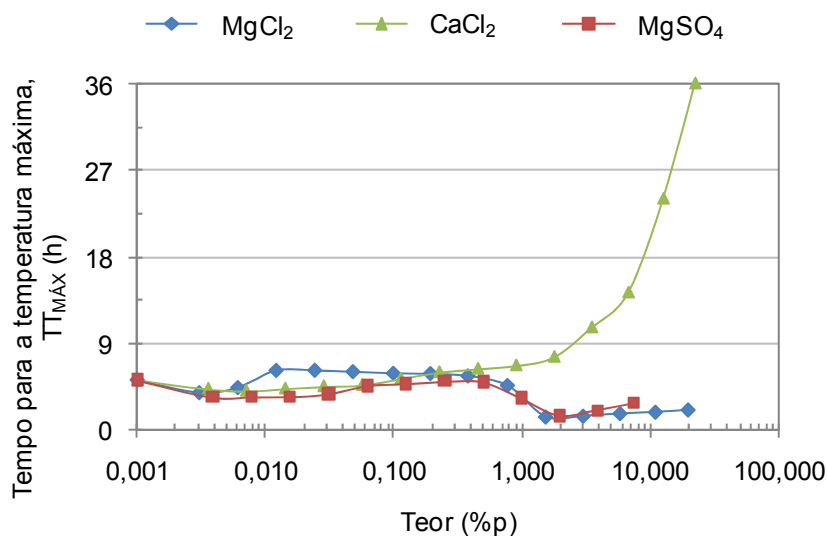


Figura 4.30 Tempo até atingir a temperatura máxima (TT_{MAX}) para MgCl_2 , MgSO_4 e CaCl_2 .

Para isolar somente a supersaturação do meio (excluindo a possibilidade da formação da barreira de anions), a presença de base, KOH, foi avaliada. A base, por fornecer íons hidroxila, favorece a saturação do meio pelo princípio de deslocamento de equilíbrio químico. Pelo fato de só apresentar íons hidroxila negativos, não ocorre a formação da camada protetora e por isso sua adição em momento algum diminui os efeitos da hidratação como ocorre com os sais de magnésio (Figura 4.31).

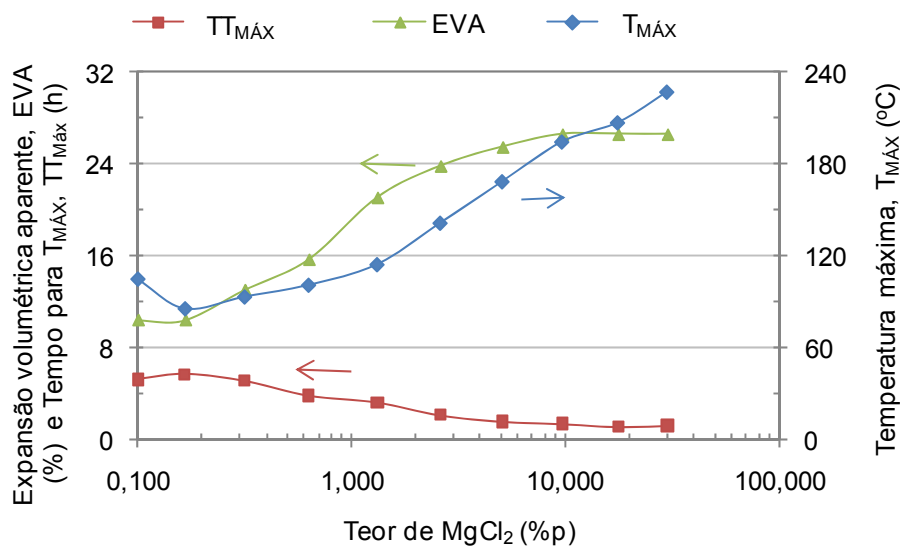


Figura 4.31 Expansão volumétrica aparente (EVA), temperatura máxima atingida e o tempo para que fosse atingida essa temperatura ($T_{MÁX}$ e $TT_{MÁX}$) em função do teor de KOH.

A Figura 4.31 confirma o comportamento de supersaturação intensa, pois em nenhuma concentração de base há um aumento no tempo necessário para a reação ocorrer ($TT_{MÁX}$) ou uma diminuição na temperatura máxima atingida pela suspensão ($T_{MÁX}$).

Nesta etapa do trabalho concluiu-se que o conceito de deslocamento químico, mais especificamente o efeito do íon comum pôde ser aplicado no estudo da reação de hidratação do MgO . De forma geral, aumentando-se a concentração do íon comum (Mg^{2+} ou OH^-), uma maior quantidade de $Mg(OH)_2$ é gerado, em maior velocidade, liberação de calor e danos mecânicos

(expansão volumétrica). A adição de sais solúveis de Mg (MgCl_2 e MgSO_4) que aumentam a concentração de íons Mg^{2+} na suspensão mostrou dois efeitos distintos e concorrentes: a) a intensificação da reação e b) um comportamento inesperado de proteção causado pelos ânions dos sais adicionados. Dependendo da concentração do sal, um ou outro fenômeno prevalece. Para verificar a efetividade dessa barreira protetora, foram adicionados sais solúveis que contivessem o mesmo ânion (Cl^-), sem que aumentassem a concentração de íons Mg^{2+} (nesse caso, CaCl_2). Tal condição levou ao retardamento da reação. A adição de base solúvel (KOH) intensificou mais significativamente a velocidade da reação, pois, além de fornecer uma maior força motriz para a reação (íons hidroxila), não possui o efeito passivador da barreira de ânions.

4.1.5 Efeito da presença de CAC

Devido à freqüente utilização de cimento de aluminato de cálcio nas composições de concretos refratários, suspensões com diferentes quantidades de cimento foram estudadas com o objetivo de verificar a influência do cimento na reação de hidratação da magnésia. Como o cimento é básico, sua dissolução gera íons OH^- no meio, que conforme analisado na seção 4.1.4 acelera a reação de hidratação da magnésia cáustica.

Dois tipos de sistema foram analisados: Alumina-CAC e Magnésia-CAC, conforme descreve o esquema mostrado na Figura 4.32.

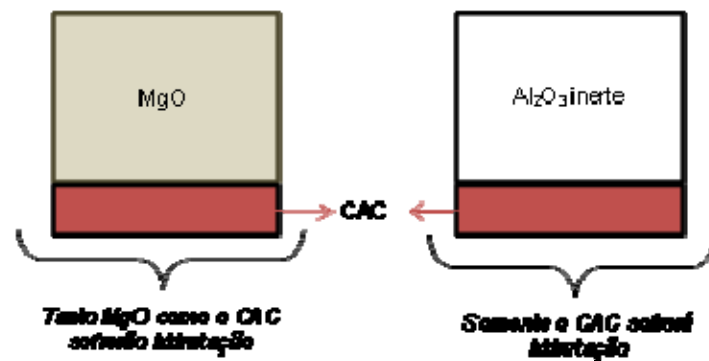


Figura 4.32 Esquema dos dois sistemas investigados para estudar o efeito do cimento na hidratação da magnésia.

Estas amostras e a quantidade de hidratos formada no sistema Alumina-CAC (sendo a alumina utilizada muito pouco reativa frente à água), é o padrão para ser comparado com o perfil de secagem de amostras de magnésia-CAC. Este procedimento permite isolar apenas a reação de hidratação do cimento.

Os resultados de perfil de secagem das amostras Alumina-CAC são apresentados na Figura 4.33 e 4.34 e mostram que quanto maior a quantidade de CAC, maior a quantidade de hidratos, i.e, são proporcionais. Entretanto a forma dos cristais de hidratos não é avaliada neste método.

Observa-se que a mudança do tempo de cura para 1 dia ou 7 dias no caso da hidratação do CAC (isoladamente) não altera a quantidade de hidrato formado, i.e, a quantidade de hidrato formado após um ou 7 dias é praticamente a mesma. Desta forma, o comportamento da formação de hidratos é proporcionalmente linear com a quantidade de cimento adicionada no sistema, conforme apresentados na Figura 4.35, permitindo que uma equação linear represente a quantidade de hidratos que irá se formar a partir de um determinado teor de CAC adicionado.

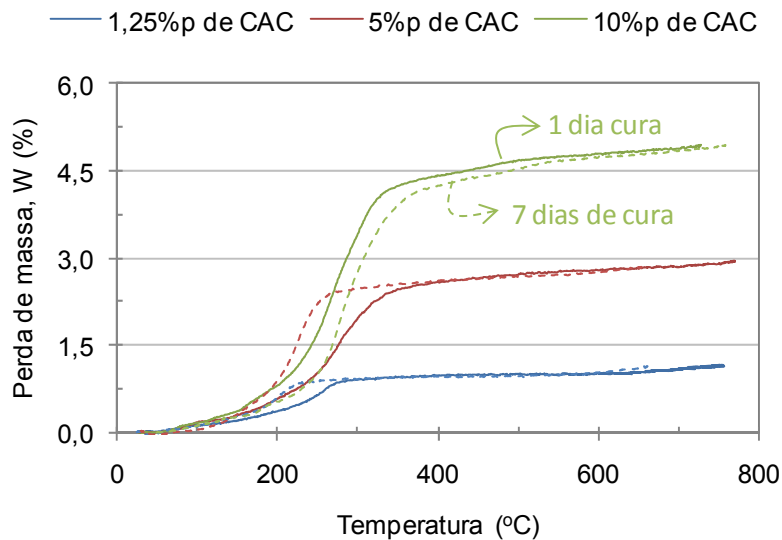


Figura 4.33 Perda de massa em função da temperatura para amostras Al₂O₃-CAC com teor crescente de CAC para 1 e 7 dias de cura.

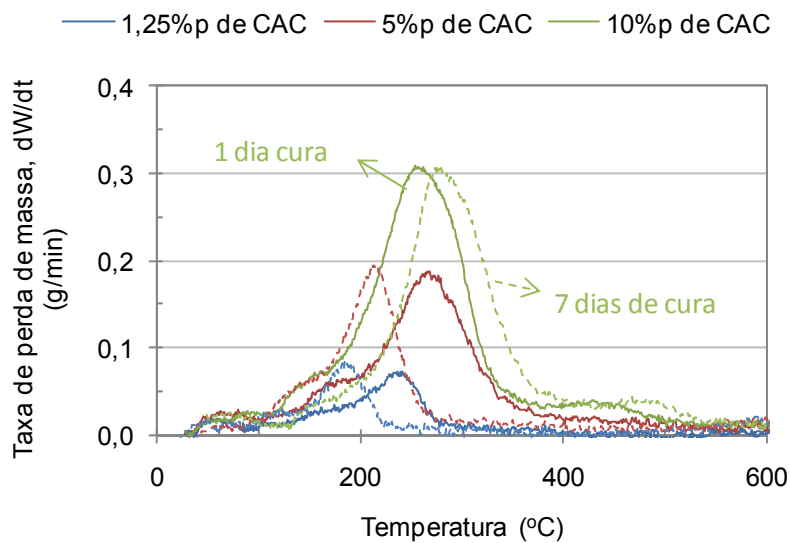


Figura 4.34 Taxa de secagem de amostras Al₂O₃-CAC com teor crescente de CAC para 1 e 7 dias de cura.

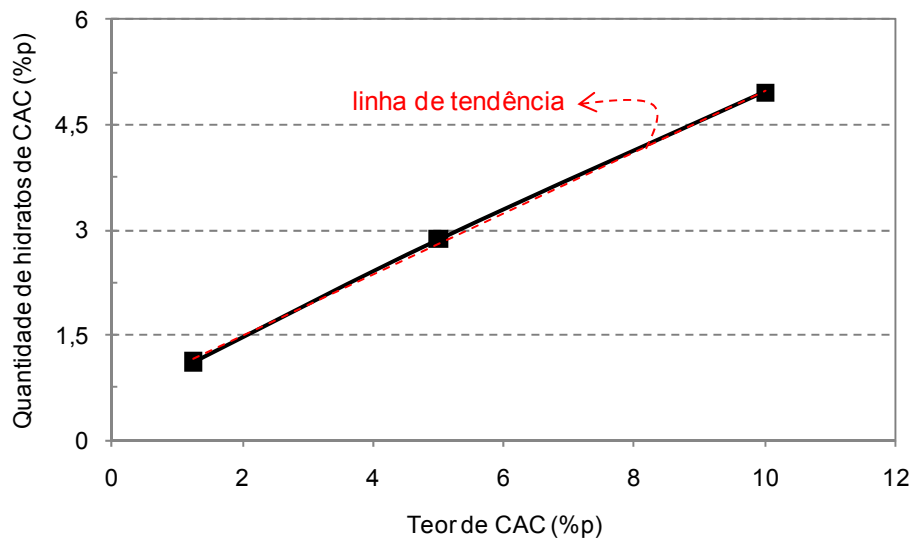


Figura 4.35 Quantidade de hidrato para cada teor de CAC nas suspensão Al_2O_3 -CAC.

Entretanto, quando há magnésia no sistema, duas reações de hidratação ocorrem simultaneamente. Os próximos gráficos mostram o perfil de secagem das amostras de MgO com diversos teores de CAC para 1 e 7 dias de cura/hidratação.

Comparando-se com a hidratação somente do cimento (Figuras 4.33 e 4.34), a hidratação da magnésia varia com o tempo, i.e, com 1 dia de cura os níveis de perda de massa foram bem menores em relação ao nível de perda de massa atingido para 7 dias de cura, sugerindo que a hidratação do cimento ocorre logo no primeiro instante, enquanto a magnésia começa a se hidratar no primeiro dia, mas continua a se hidratar até 7 dias e assim por diante até atingir um patamar de máximo de hidratação. Isso mostra que a cinética de hidratação da magnésia é lenta em relação a hidratação do cimento e, portanto, se usarmos os dois (magnésia e cimento) no mesmo material, o cimento se hidratará primeiro, elevando a resistência mecânica da amostra e, então, a magnésia começa a se hidratar em um corpo de prova mais resistente, e, portanto, frágil. Dessa forma, seria conveniente, do ponto de vista da aplicação de MgO em refratários, que fosse utilizada uma outra fonte de magnésia que se hidrate tão rapidamente quanto o cimento, diminuindo a quantidade de cimento

no material e deixando que parte do hidróxido de magnésio formado atue de forma similar aos hidratos do cimento.

Além disso, na Figura 4.37 pode-se observar que para o sistema CAC-MgO não foi observada uma tendência crescente da quantidade de hidróxido com a quantidade de cimento adicionada.

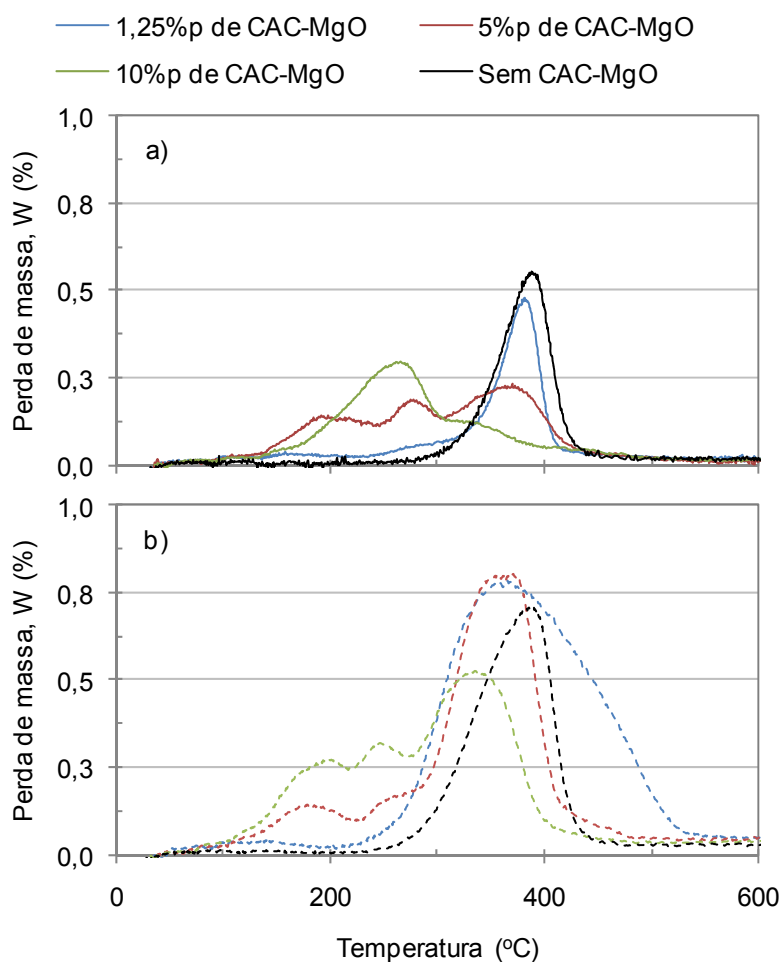


Figura 4.36 Taxa de secagem em função da temperatura das amostras MgO-CAC com teor crescente de CAC para a) 1 dia de cura e b) 7 dias de cura.

No gráfico apresentado na Figura 4.38 mostra-se a variação de fases hidratadas ($Mg(OH)_2$ + hidratos do CAC), hidratos e hidróxido em função da quantidade adicionada de CAC, sendo que a quantidade de hidróxido foi calculada fazendo a subtração: quantidade total de fases hidratadas – quantidade de hidratos de CAC. Desta forma, a quantidade de hidróxido de

magnésio aumenta para o teor de 1,25%p de CAC, mas diminui para maiores quantidades de CAC.

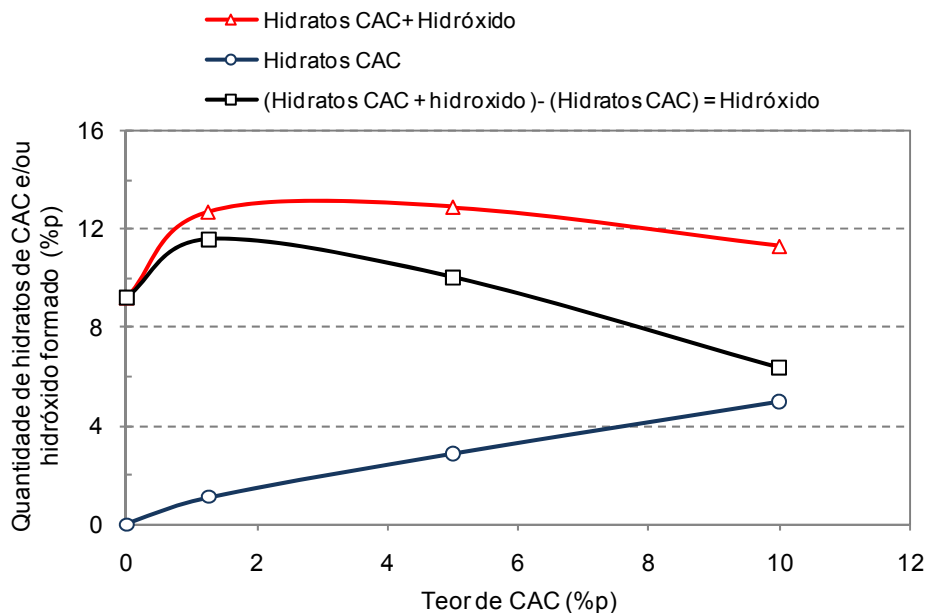


Figura 4.37 Quantidade de hidróxido e/ou hidratos do CAC para amostras de MgO com teores crescentes de CAC após 7 dias de cura.

Esperava-se que o cimento pudesse favorecer a hidratação do sínter de magnésia por elevar o pH da suspensão, semelhantemente ao comportamento da magnésia cáustica na presença de KOH apresentado na seção 4.1.4 (Figura 4.30). Entretanto, o efeito observado não foi o mesmo. A base estudada na seção 4.1.4 é forte, permitindo que pequenas quantidades elevem acentuadamente o pH da suspensão, enquanto o CAC não apresenta tal característica. Além disso, nas suspensões com KOH, há apenas uma fase sofrendo hidratação (a magnésia) e, portanto, toda a água da suspensão será disponibilizada para a sua hidratação, enquanto na presença de CAC, duas fases estão presentes passíveis de sofrerem hidratação, sendo a reação de hidratação do CAC mais rápida, em relação a hidratação da magnésia. Desta forma, o CAC sofrerá hidratação logo nas primeiras horas de cura e apenas a água remanescente estará disponível para a hidratação da magnésia ao longo do restante do tempo (aproximadamente 7 dias).

Considerando este aspecto, sugere-se que a redução da hidratação da magnésia observada para o teor de 10%p de CAC seja conseqüência da reduzida quantidade de água livre para a magnésia reagir, pois grande parte da água foi utilizada na hidratação do cimento. Quanto maior a adição de cimento, mais acentuado será esse efeito.

Nesta etapa foi possível concluir que o cimento não pode ser definido como indiferente à hidratação da magnésia. Para valores de CAC reduzidos (1,25%p), o aumento do pH da suspensão pela adição do cimento pode ser o responsável pelo aumento da hidratação da magnésia. Para teores mais elevados (5-10%p) o fator que determina a quantidade de hidróxido passa a ser a quantidade de água remanescente da hidratação do cimento (que é mais rápida que a hidratação da magnésia).

4.2 Aditivos anti-hidratação

4.2.1 Surfactantes

Surfactantes são compostos orgânicos constituídos basicamente de uma cadeia longa apolar e uma parte polar. Essa parte polar pode ser de natureza catiônica, aniônica ou neutra, dependendo do grupo funcional que se encontra nessa ponta, conforme apresentado na Figura 4.38.

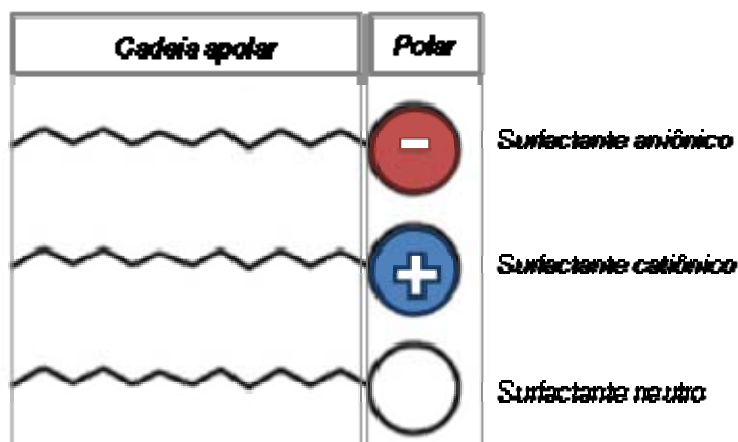


Figura 4.38 Representações esquemáticas dos possíveis tipos de surfactantes

Os surfactantes têm a característica de formar um tipo de aglomerado (em concentrações acima da concentração micelar crítica), conhecido por micelas. As micelas são formadas para diminuir a área de contato entre a parte apolar do surfactante e o meio (polar) ou vice versa. Um exemplo de micela a partir de surfactante em um meio polar está mostrado na Figura 4.39.

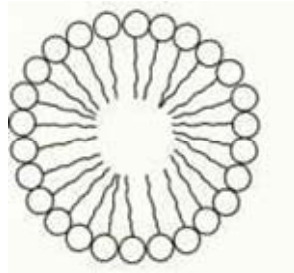


Figura 4.39 Exemplo de micela formada em um solvente polar.

A introdução de surfactantes no presente estudo tem por objetivo formar micelas englobando o MgO. Conhecendo que a magnésia desenvolve cargas superficiais positivas em determinadas condições, espera-se que surfactantes negativos (aniônicos) apresentem melhor desempenho, formando micelas, neste caso micelas reversas, nas partículas de MgO, conforme representado na Figura 4.40.

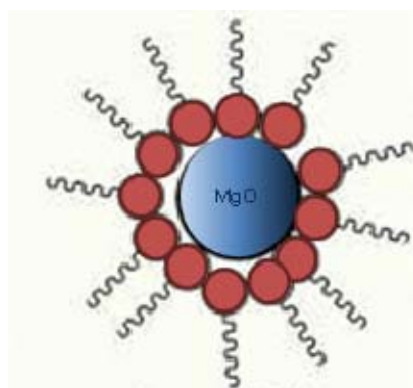


Figura 4.40 Representação esquemática de estrutura de micela reversa criada na presença de surfactante aniônico e magnésia.

No caso da formação de micela reversa, o surfactante deixa a partícula de MgO imiscível na água, dificultando a aproximação da água na superfície da

magnésia. Entretanto, o surfactante deve ser aniônico, pois caso contrário, não haverá atração eletrostática entre seu grupo polar e a superfície da magnésia.

Outra possibilidade de atuação seria na reação do surfactante com os cátions liberados durante a dissolução da magnésia (Mg^{2+}). Surfactantes aniônicos na presença de cátions como o Ca^{2+} e Mg^{2+} formam compostos que na maioria das vezes são insolúveis. Estes sais, se formados na superfície da magnésia, podem retardar a reação de hidratação e atuar como uma barreira física contra a hidratação.

O primeiro surfactante a ser testado foi um não iônico da linha Surfynol, e conforme esperado, o grau de hidratação permaneceu praticamente inalterado, pois a interação surfactante-MgO ou surfactante- Mg^{2+} não foi favorecida (Figura 4.41). Além disso, um aumento da expansão foi observado. Apesar de não ter sido estudado a fundo, a causa do aumento da expansão foi atribuída a problemas na dispersão do sistema MgO-água-surfactante. Dispersões inadequadas podem ser responsáveis pela redução da resistência mecânica e caso isso ocorra, a capacidade de resistir à expansão é reduzida.

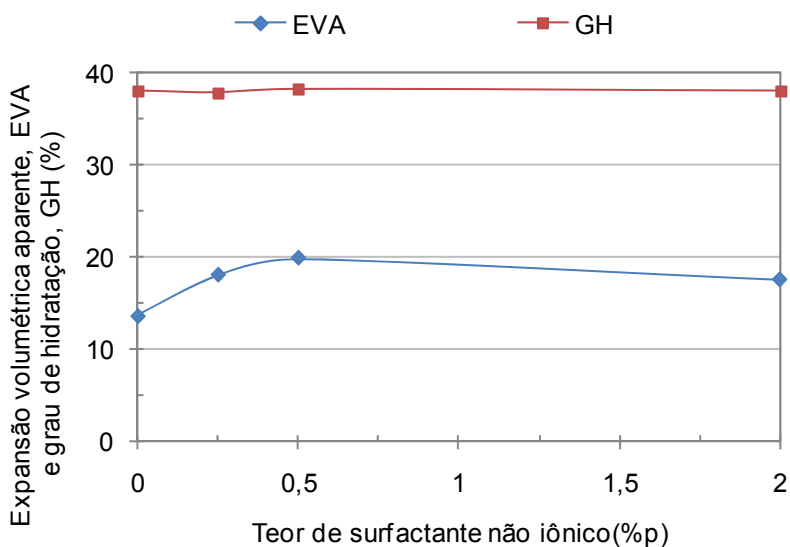


Figura 4.41 EVA e grau de hidratação em suspensões de síter M30<45 μ m sem CAC na presença de diversos teores de um surfactante não-iônico.

Em seguida, alguns surfactantes aniônicos foram testados, resultando no gráfico a seguir de EVA e grau de hidratação para os diversos surfactantes (Figura 4.42 e 4.43).

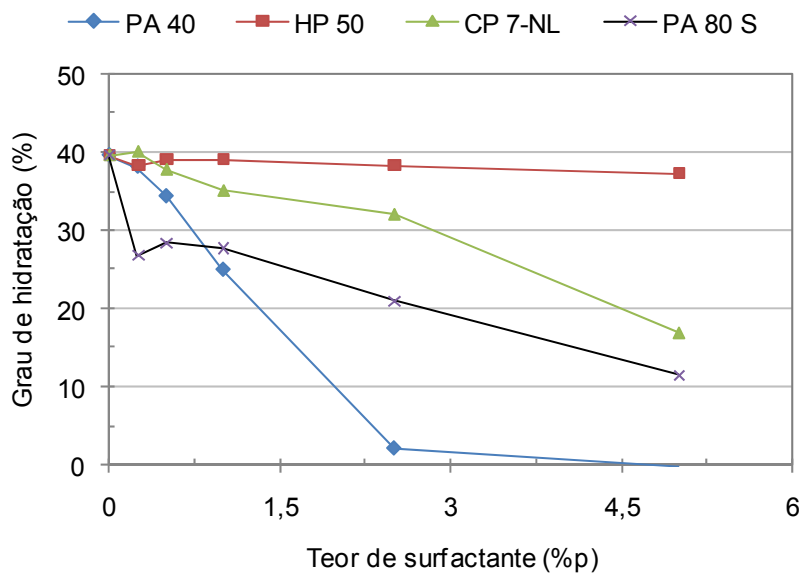


Figura 4.42 Grau de hidratação de suspensões de síter M30 < 45 μ m na presença de surfactantes aniônicos.

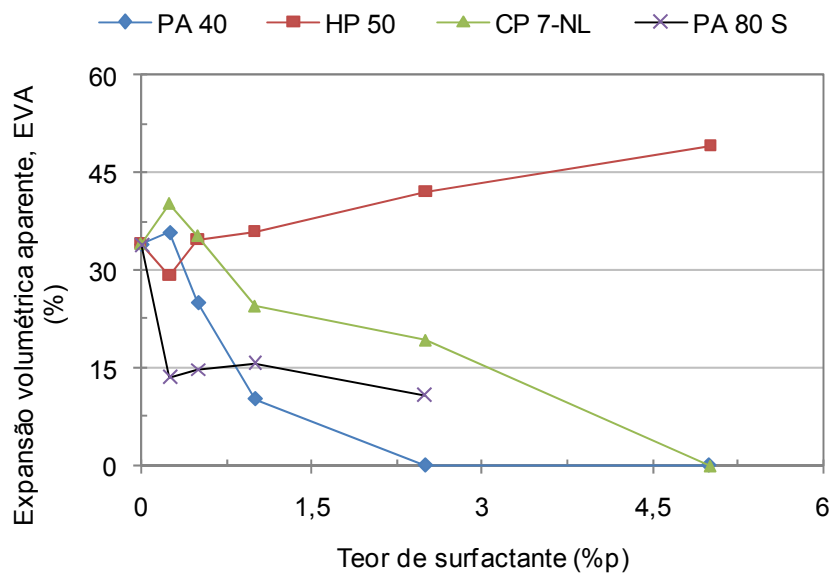


Figura 4.43 Expansão volumétrica aparente de amostras de M30 < 45 μ m na presença de surfactantes aniônicos.

Pelos gráficos de EVA e grau de hidratação pode-se observar que o surfactante Sokalan PA 40 em pó apresentou o melhor resultado em termos de redução de grau de hidratação e de expansão. Na suspensão contendo 2%p do surfactante o grau de hidratação foi próximo a zero e a expansão foi anulada. Outro aspecto importante da adição deste surfactante é que na sua presença, mesmo em suspensões contendo 2%p de surfactante, não houve influência na formação de espumas na suspensão. Para uma posterior aplicação, a formação de espuma seria prejudicial, porque poderia interferir na dispersão, e nas conseqüentes propriedades do concreto.

Devido ao seu alto potencial na redução do grau de hidratação, testou-se o surfactante Sokalan PA 40 em condições mais severas (autoclave): 1 dia a 8°C seguido por 3 horas a 170°C. O resultado foi satisfatório, o grau de hidratação resultante foi de apenas 7,5%p.

Entretanto, testando esse aditivo para a magnésia mais reativa (magnésia cáustica) o resultado obtido não foi satisfatório. Mesmo reduzindo a hidratação da magnésia, a expansão gerada foi elevada (ver figura 4.44). Os possíveis motivos para essa atuação é a diferença na reatividade das magnésias, bem como as impurezas contidas em cada matéria-prima.

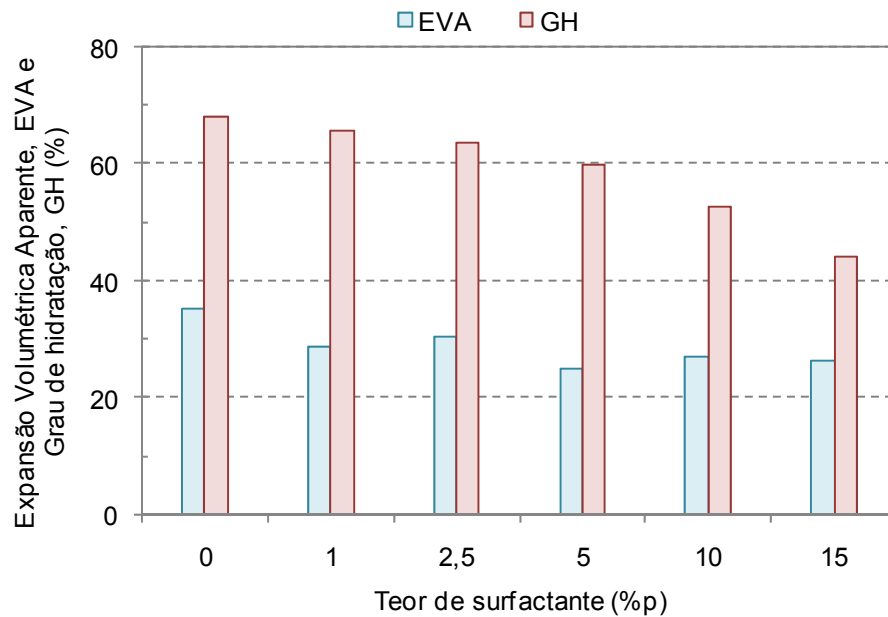


Figura 4.44 Grau de hidratação e expansão volumétrica aparente de suspensões de magnésia cáustica na presença de Sokalan PA40 hidratadas por 7 dias a 50°C.

Tentou-se reproduzir a ação anti-hidratação do Sokalan PA 40 em magnésia M20<45microns, mas o resultado não foi o esperado. Os testes foram realizados em autoclave nas mesmas condições que os realizados para o sínter M30<45 μ m e os resultados de perda de massa (e sua taxa) em função da temperatura estão apresentados na Figura 4.45 e 4.46.

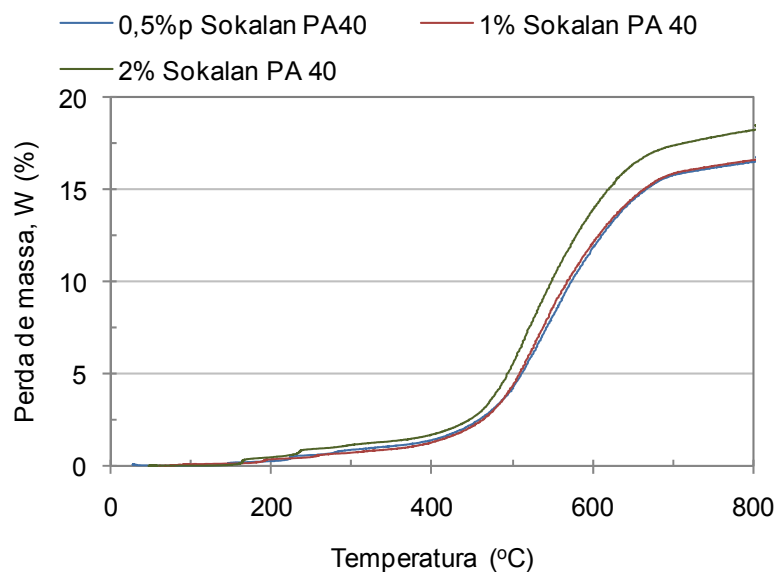


Figura 4.45 Perda de massa de suspensões de M20<45microns hidratadas em autoclave na presença de diferentes teores de Sokalan PA40.

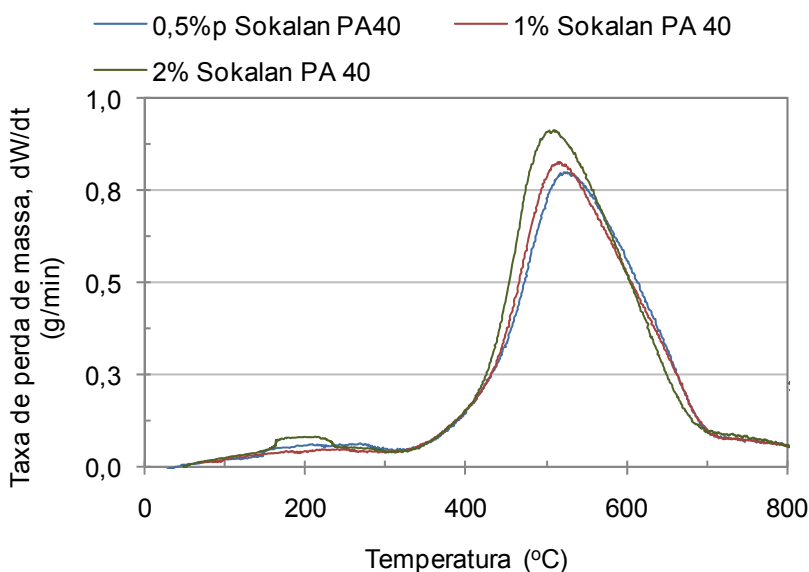


Figura 4.46 Taxa de perda de massa de suspensões de M20<45microns hidratadas em autoclave na presença de Sokalan PA40.

Não foi possível avaliar a suspensão sem aditivo devido a completa desintegração do material nas condições testadas. Um ponto importante de observar no gráfico é que a presença do Sokalan PA40 inibiu a hidratação do cimento, pois não é possível observar o pico relativo à saída da água dos

hidratos do cimento em temperaturas características (próximas a 200°C) no gráfico apresentado na Figura 4.46.

É possível observar um pico relativo à saída de água dos hidratos provenientes do cimento apenas na suspensão que apresenta 2%p de surfactante. Sugere-se que sob essas condições de hidratação (170°C), diferentemente da reação a 50°C, há um favorecimento cinético da reação de hidratação da magnésia em relação à cinética da hidratação do cimento, formando pouco ou nenhum hidrato de cimento.

Pelo fato da quantidade de água disponível para hidratar o corpo de prova ser limitada, primeiramente a magnésia sofrerá hidratação e posteriormente, a água remanescente será responsável por hidratar o cimento. Caso a água seja suficiente apenas para a hidratação da magnésia, não restará água no sistema para a hidratação do cimento, tendo em vista que a água adicionada ao sistema é suficiente para a hidratação somente da magnésia.

Em relação à elevada hidratação da magnésia apresentada na Figura 4.46, pode-se concluir que não foi observada a mesma eficácia comparada ao resultado obtido para a magnésia M30<45microns quando hidratada em autoclave (7,5% de hidratação). As duas magnésias apresentam além de reatividades um pouco diferenciadas, quantidades de impurezas significativamente diferentes, conforme pode ser observado na Tabela 3.1, fato esse que pode ser determinante na atuação do surfactante como aditivo anti-hidratação.

Nesta etapa do trabalho concluiu-se que para o surfactante atuar contra a hidratação da magnésia ele deve ser aniônico a fim de: promover a interação eletrostática entre o mesmo e a superfície do MgO, ou promover a formação de compostos insolúveis de cálcio e magnésio na superfície da magnésia, sendo que nenhum mecanismo de atuação pôde ser comprovado. Dentre os surfactantes aniônicos testados, o Sokalan PA 40 apresentou-se como melhor aditivo, praticamente anulando o grau de hidratação da magnésia que inicialmente era próximo a 40%. Testes em autoclave confirmaram a eficácia do Sokalan PA 40 para o síter M30<45.

A composição química da magnésia bem como sua reatividade são determinantes para a atuação do surfactante uma vez que para as magnésias M20 e cáustica a mesma redução da hidratação não foi observada.

4.2.2 Dispersantes

Os dispersantes são moléculas capazes de aumentar a repulsão entre as partículas quando as mesmas se encontram em suspensão. Seja de forma elétrica, estérica ou combinada (eletroestérica), o aditivo dispersante interage com a superfície das partículas promovendo uma maior repulsão entre as mesmas.

O objetivo de testar os dispersantes é verificar qual seria o mais adequado para conferir propriedades dispersantes e anti-hidratação ou tentar conciliar as duas propriedades em um só aditivo, i.e, verificar se há algum dispersante que atue simultaneamente prevenindo a hidratação.

Alguns dispersantes amplamente utilizados na área de refratários foram testados em diferentes teores em suspensões de sínter de magnésia (M20 e M30) e os resultados de grau de hidratação e expansão são apresentados nas Figuras 4.47 e 4.48.

O melhor dispersante testado com respeito à hidratação e à expansão foi o FS20, já que reduz sua expansão utilizando apenas 0,6%p. Apesar da elevada redução na expansão, o grau de hidratação não foi reduzido na mesma proporção. Sugere-se que a atuação dos dispersantes está relacionada com a interação entre a superfície da magnésia e o dispersante.

Por outro lado, o aditivo Mag KRP6 apresentou-se como aditivo anti-hidratação menos efetivo para o sistema estudado, pois provocou níveis de hidratação e expansão elevados. Entretanto, ele é um ótimo agente dispersante para o sistema MgO-CAC e, portanto, poderia atuar reduzindo a quantidade de água no sistema e desta forma, reduzir a hidratação. Além disso, a diminuição da quantidade de água favorece as propriedades mecânicas do concreto.

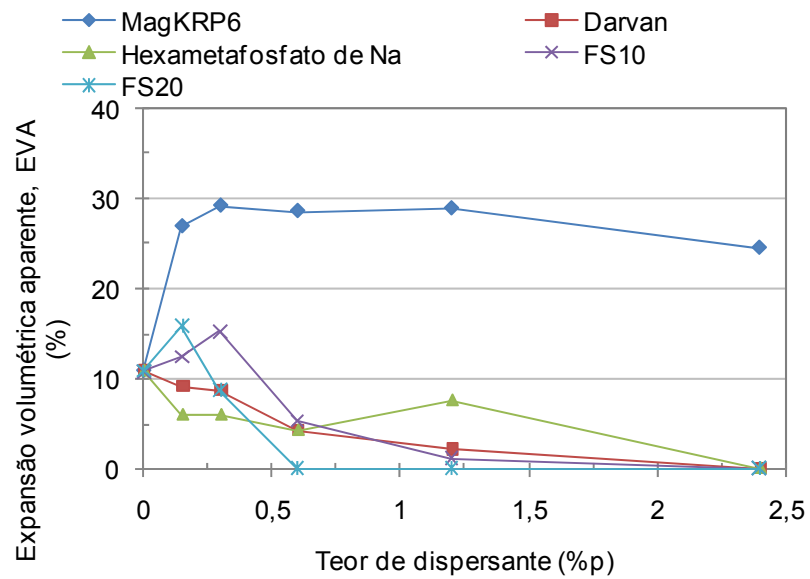


Figura 4.47 Expansão volumétrica aparente em função do teor de diversos dispersantes para suspensões de síter M30 <45 μ m com CAC hidratadas por 7 dias a 50°C.

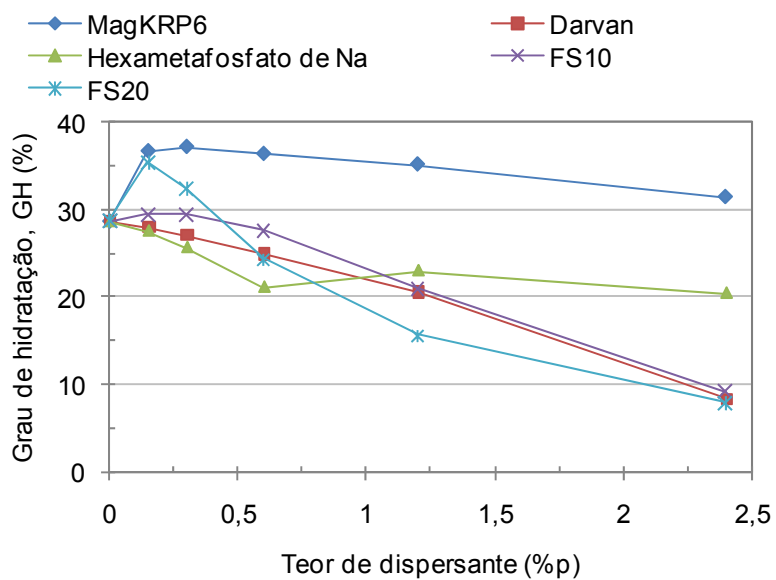


Figura 4.48 Grau de hidratação em função do teor de diversos dispersantes para suspensões de síter M30 <45 μ m com CAC hidratadas por 7 dias a 50°C.

Nesta etapa do trabalho concluiu-se que o melhor dispersante (considerando apenas os aspectos anti-hidratação) para concretos contendo magnésia é o FS20, sendo que o MagKRP6 poderia ser utilizado visando uma redução na quantidade de água do concreto, visto que aumenta significativamente a fluidez de suspensões aquosas de MgO. Os dispersantes Darvan e Haxametáfosfato de sódio também são aconselháveis uma vez que reduziram a reação de hidratação em todas as faixas de teores adicionados.

4.2.3 Sílica coloidal

A introdução de sílica na forma de microsilica para prevenir a reação de hidratação foi previamente estudada em outros trabalhos e os resultados foram satisfatórios devido à formação de um silicato de magnésio formado na superfície da magnésia que atua prevenindo a hidratação [39]. Neste tópico o objetivo foi adicionar uma fonte de sílica que além de gerar esses sais de magnésio poderia acomodar melhor o hidróxido formado devido às propriedades citadas a seguir.

A sílica coloidal é uma solução de sílica nanométrica que ao ser seca, ou na presença de coagulantes, forma um gel. A morfologia da sílica é esférica e nanométrica e, por isso, favorece a formação de um gel nanoporoso. Considerando a formação desse gel, o objetivo de adicionar sílica coloidal às suspensões de magnésia é facilitar a acomodação do hidróxido de magnésio formado nessa estrutura nanoporosa e, conseqüentemente, diminuir os efeitos gerados pela hidratação. Estes ensaios foram realizados utilizando-se o sínter de magnésia M20<45 μ m e sem a adição de cimento, pois a própria sílica coloidal atua como ligante.

Dois tipos de sílica coloidal foram testados: a sílica coloidal em solução que é a mais comumente utilizada, e a sílica coloidal sólida. Os resultados são apresentados na Figura 4.49 e 4.50. Apesar de ocorrer uma redução tanto no grau de hidratação como na expansão, o único teor que inibiu a expansão foi o

de 2%p de SiO_2 que corresponde a 10%p de sílica coloidal em solução (pois a sílica utilizada tinha concentração 40%p de sílica e 60% de água) e a adição desse teor de sílica coloidal gera problemas relacionados a trabalhabilidade, uma vez que a pega ocorre quase que instantaneamente na presença de magnésia.

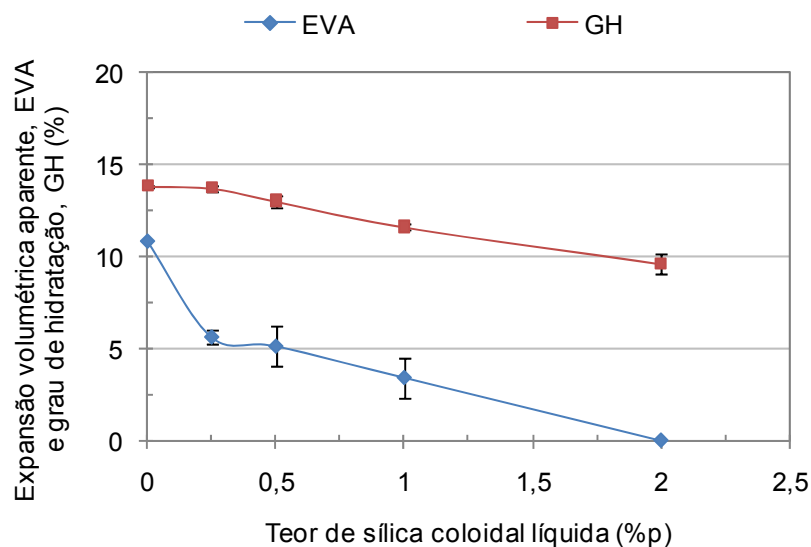


Figura 4.49 Adição de sílica coloidal líquida a suspensões de sínter $\text{M}_{20}<45\mu\text{m}$ (sem CAC) após cura a 50°C por 7 dias.

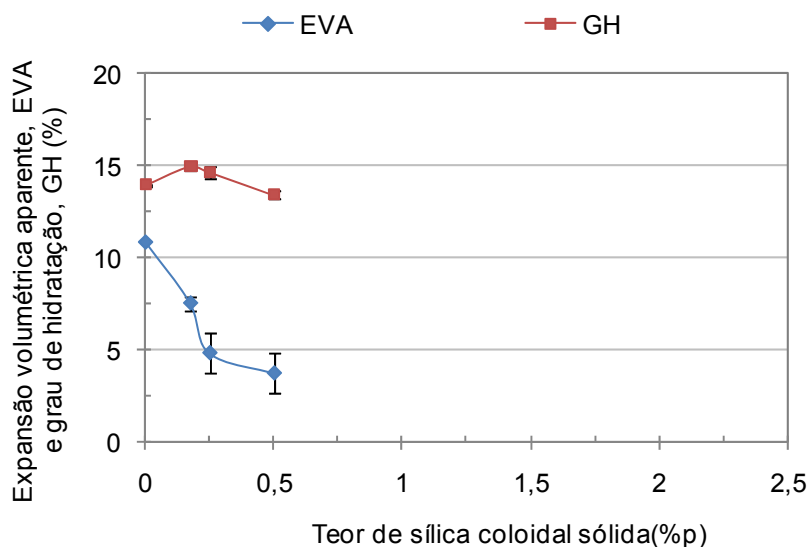


Figura 4.50 Adição de sílica coloidal sólida em suspensões de sínter $\text{M}_{20}<45\text{microns}$ (sem CAC) e curadas por 7 dias a 50°C .

A sílica coloidal em pó também foi testada, e reduziu significativamente a expansão. Entretanto, teores acima de 0,5%p impossibilitaram a moldagem dos corpos de prova e, portanto, os testes foram limitados a uma adição máxima de 0,5%p (Figura 4.50).

O principal ponto que impede a utilização da sílica coloidal, nesse caso, é o fato da magnésia ser um coagulante para a sílica coloidal. Assim que os dois entram em contato, a sílica coloidal na forma de solução gelifica de forma nanoporosa e a trabalhabilidade é reduzida abruptamente dificultando sua moldagem e uma futura aplicação.

Nesta etapa do trabalho concluiu-se que a adição de sílica coloidal não é a melhor forma de introduzir sílica em sistemas aquosos de MgO, pois para a redução no grau de hidratação ser significativa há a necessidade de utilizar teores de sílica nos quais a trabalhabilidade das suspensões é acentuadamente reduzida devido á coagulação do sistema.

4.2.4 Quelantes

4.2.4.1 A química da magnésia na presença de quelantes

Testou-se a influência da adição dos quelantes em diversas fontes de magnésia, entre elas o sínter M30 < 45 µm, sínter M20 < 45 µm e a Magnésia cáustica, sendo que para esta última maiores teores de quelantes foram utilizados, devido à sua maior reatividade.

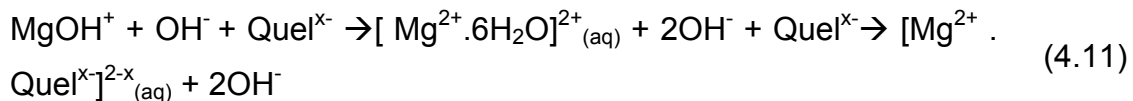
Antes da adição do MgO, dois equilíbrios químicos de dissociação estão presentes, o de dissociação da água (descrito anteriormente) e o de dissociação dos quelantes, sendo que o último envolve várias constantes de equilíbrio, pois cada quelante apresenta no mínimo dois grupos dissociáveis.

Ao adicionar a magnésia nesse sistema, ocorrerá a protonação de sua superfície, tanto por íons H^+ provenientes da dissociação do quelante como por íons H^+ provenientes da dissociação da água. Em seguida, as espécies

negativas se aproximam da superfície da magnésia a fim de solubilizar os íons Mg^{2+} . Neste caso, diferentemente do caso da hidratação em água pura, 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 $Quel^{x-}$ produzidos pela dissociação dos quelantes na água.

Quando ocorre essa aproximação, sugerem-se duas possíveis rotas para a reação:

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



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



Dessa forma, ou um ou outro fenômeno prevalecerá, dependendo da constante de estabilidade do quelante e da diminuição de energia gerada pela adsorção dos íons $Quel^{x-}$ na superfície das partículas. A estabilidade do complexo depende do número de hidrogênios ionizáveis e da carga do complexo, sendo representada numericamente pela constante de estabilidade (K_{est}) dos complexos gerados entre os íons Mg^{2+} e os quelantes. Na Tabela 4.2 são apresentadas as constantes de estabilidade para os possíveis complexos Mg-quelantes formados. Quanto maior o K_{est} , maior a tendência de formação de complexo. As constantes apresentadas são para os complexos referentes à complexação dos íons Mg^{2+} pelo: EDTA, citrato (proveniente pela adição de ácido cítrico ou citrato de sódio) e ácido tartárico (AT).

Tabela 4.2 Constantes de estabilidade química dos complexos de magnésio com os quelantes utilizados [15].

	K_{est}
Mg-EDTA ²⁻	$4,9 \times 10^8$
Mg-Cit ⁻	$1,6 \times 10^3$
Mg-AT	22,9

Além disso, a adsorção do quelante na superfície da magnésia pode ser investigada pela queda no potencial zeta das partículas de MgO na presença de cada aditivo. Entretanto, cabe 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, como é o caso das moléculas pequenas de quelantes testadas. 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 sistema tenderá ao que for mais estável energeticamente: formação de complexo ou adsorção na superfície do MgO, dependendo:

1) da constante de estabilidade do complexo, apresentada na Tabela 4.2 e

2) da afinidade dos íons Quel^{x-} pela superfície da magnésia, inferida pela redução da carga superficial da magnésia.

Supondo que apenas a formação de complexo ocorra, um favorecimento da hidratação da magnésia seria observado, pois a estabilização dos íons Mg²⁺ na suspensão seria possível pela formação de ambos os complexos:

1) aquocomplexo H₂O-Mg, em um processo conhecido por solvatação;

2) Quelato produzido pela interação Quel^{x-}-Mg²⁺ 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.

Apesar de não terem sido realizados ensaios com o acetato de magnésio, há trabalhos na literatura que sugerem que a esse aditivo comporta-se como agente hidratante segundo esse mecanismo [18]. 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.

Ambos os fenômenos ocorrem simultaneamente (adsorção e quelação), e para uma redução maximizada no grau de hidratação, a adsorção deve ser favorecida em relação à quelação de forma que o aditivo selecionado deve apresentar elevada afinidade pela magnésia e baixa capacidade de complexação dos íons Mg^{2+} .

4.2.4.2 Seleção do teor de quelante para os sínteres de MgO

Inicialmente os ensaios foram realizados com 7 diferentes quelantes: ácido cítrico (AC), citrato de amônio (Cit AM), citrato de sódio (Cit SD), EDTA ácido (EDTA), ácido oxálico (AO), ácido tartárico (AT) e EDTA dissódico (EDTA SD). Posteriormente fixaram-se os seguintes quelantes: AC, AT, EDTA e Cit SD.

Os primeiros ensaios realizados foram medidas de expansão volumétrica aparente em função do teor de cada aditivo para selecionar as melhores condições para cada aditivo. Além disso, as suspensões foram testadas na presença e na ausência de cimento de aluminato de cálcio (teor fixado em 5%p) e o tempo de cura foi fixado em 7 dias a $50^{\circ}C$. Os resultados são mostrados na Figura 4.51 e 4.52.

As amostras sem e com CAC apresentaram comportamentos distintos, já que a medida de expansão volumétrica aparente é significativamente influenciada pelas características mecânicas das amostras. As amostras contendo citrato de sódio, sem CAC, apresentam elevadas expansões devido à presença de trincas nas amostras que são responsáveis por fornecer um valor irreal da expansão volumétrica aparente. Nas amostras contendo CAC, atuou como o melhor quelante anulando a expansão com apenas 0,3%p. (10^{-3} mols).

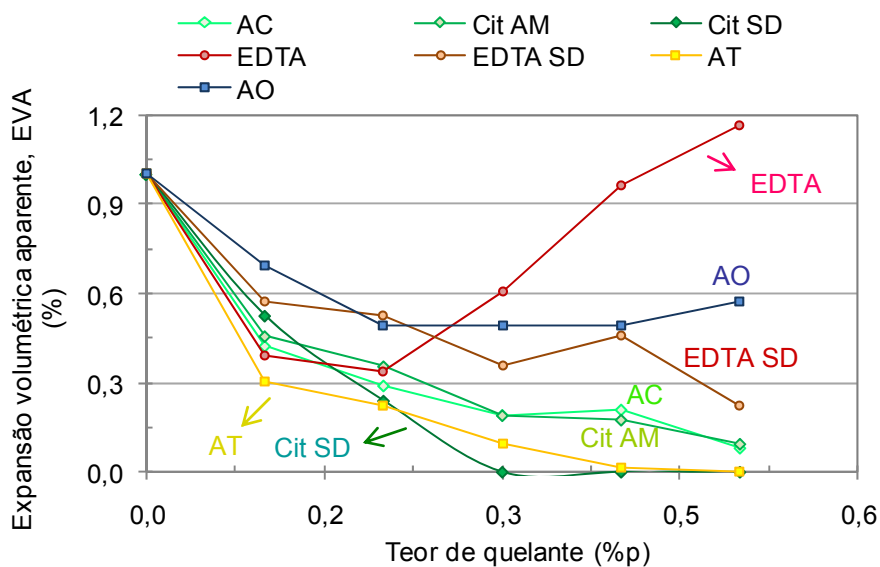


Figura 4.51 Expansão volumétrica aparente para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes, após 7 dias de hidratação (com 5%p CAC).

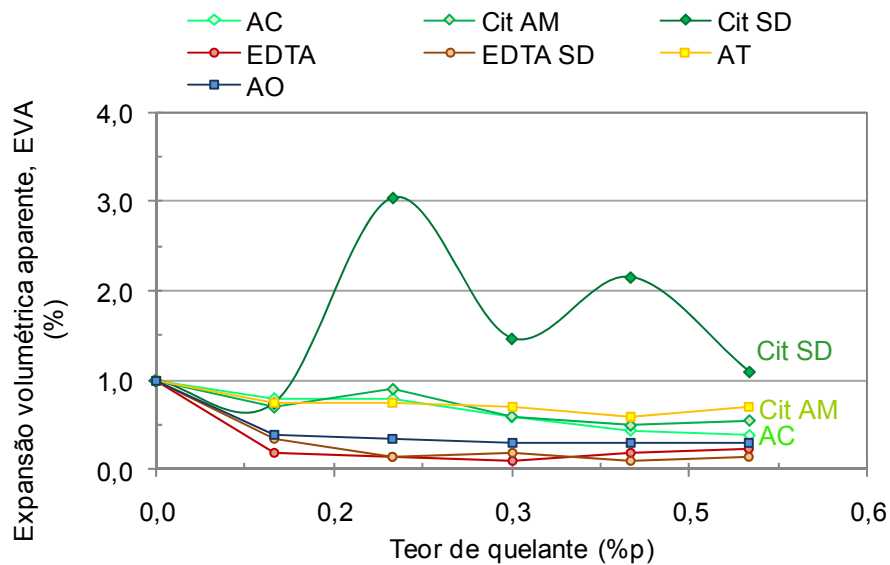


Figura 4.52 Expansão volumétrica aparente para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes, após 7 dias de hidratação (sem CAC).

Para a maioria dos quelantes, um aumento no teor (dentre os teores testados: de 0-0,5%p) leva a uma diminuição da EVA. Entretanto, a EVA das suspensões na presença de EDTA apresentou comportamento distinto para as suspensões sem CAC, visto que existe um ponto de mínimo na curva (Figura 4.51).

Para um estudo mais aprofundado, fixaram-se quatro quelantes EDTA, AC, AT e Cit SD (considerando os comportamentos mostrados nas Figuras 4.51 e 4.52) e seus respectivos teores em 0,3%p de quelante. Suspensões de sínter M30 < 45µm, sínter M20 < 45µm tanto na presença como na ausência de cimento foram consideradas. Os gráficos de EVA e grau de hidratação foram normalizados pelos valores da amostra sem aditivo, que é representada por uma linha contínua vermelha no gráfico e pela imagem à direita do gráfico. Essa normalização foi feita para facilitar a interpretação e a comparação dos resultados das amostras com quelantes com a amostra sem aditivo.

A concentração de sólidos das suspensões foi mantida constante para cada tipo de magnésia. Para o sínter M30 essa concentração foi de 80%p,

exceto para as medidas de potencial zeta onde a concentração foi de 12,5%p devido à sensibilidade da técnica.

4.2.4.3 Suspensões de sínter M20 sem CAC

Conforme mostra a Figura 4.53 e a Tabela 4.2, o EDTA é o aditivo que produz o quelato mais estável e o que menos reduz o potencial zeta inicial da magnésia, sugerindo uma baixa adsorção em sua superfície e uma elevada quelação. A formação desse complexo facilita a dissolução e, portanto, acentua a queda do potencial zeta associado à dissolução da magnésia. Após a dissolução ocorre um período indutivo, correspondente ao início da formação do $Mg(OH)_2$ e à estabilização do potencial zeta, seguido pela continuidade da reação, ou seja, reprotonação da magnésia e o conseqüente aumento do potencial zeta.

O EDTA, diferentemente do ácido cítrico, possui quatro sítios passíveis de liberação de prótons (o ácido cítrico possui três). Em pHs básicos como os de suspensões de magnésia ($pH > 10$) esses sítios tornam-se negativos e portanto doadores de elétrons. No entanto, sua adsorção na superfície da magnésia não é mais eficiente, sugerindo que não só o número de sítios negativos interfere na adsorção do composto no MgO .

Observa-se na Figura 4.53, que a adição de EDTA reduz um pouco o potencial zeta inicial da magnésia, mas a redução não é muito eficiente. Isso tem como conseqüência uma pequena redução no grau de hidratação (Figura 4.54).

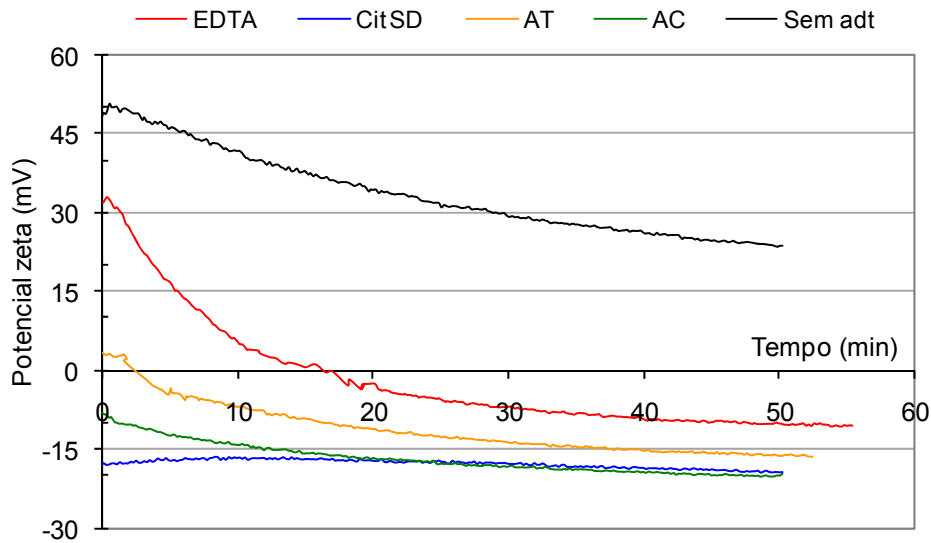


Figura 4.53 Potencial zeta em função do tempo para suspensões (12,5%p) de sínter M20 <math><45\mu\text{m}</math> (sem CAC) na presença dos aditivos

Considerando a redução inicial do potencial da superfície, o melhor aditivo é o citrato de sódio (Cit SD), seguido pelos ácidos cítrico (AC) e tartárico (AT). Esta ordem deveria refletir no grau de hidratação, que é mostrado na Figura 4.54. Apenas o ácido cítrico e o ácido tartárico encontram-se em posições trocadas.

Um comportamento diferenciado das amostras com EDTA foi observado. Na sua presença, pelo fato de complexar muito e adsorver pouco, a amostra é hidratada facilmente. Entretanto, a expansão é reduzida se comparada com a amostra sem aditivo. Esperava-se que um maior grau de hidratação gerasse maior expansão e vice-versa.

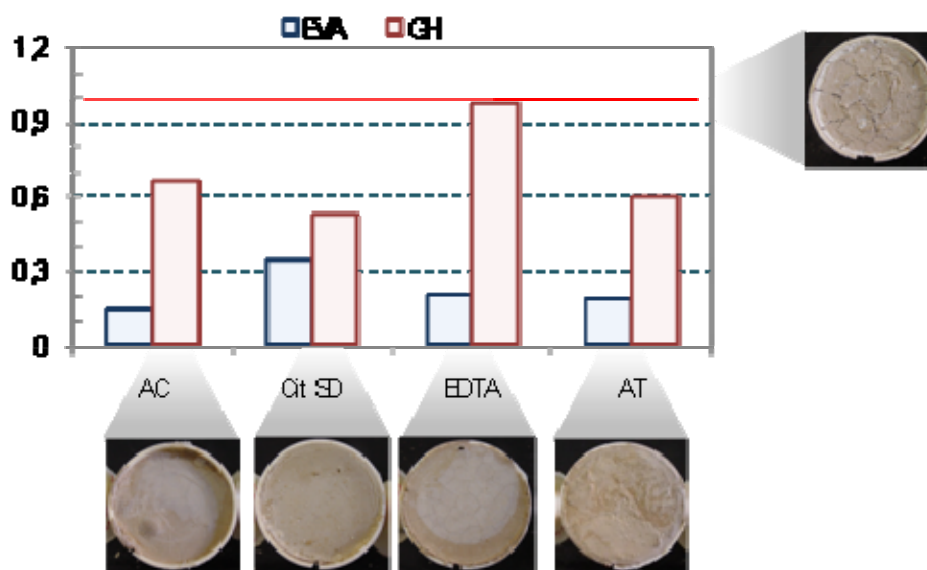


Figura 4.54 EVA, grau de hidratação e fotografias de suspensões de sínter M20<45 μ m com 0,3%p de aditivos (sem CAC) curados 7 dias a 50°C.

Sugere-se que a maneira como o hidróxido é formado seja diferenciada, semelhante ao que Phillipou et al. sugerem para a hidratação da magnésia na presença de acetato [18]. Estes autores verificaram que o acetato de magnésio atua como agente hidratante para a magnésia, devido à formação de um complexo estável (Acetato-Mg) facilitando a dissolução da magnésia e conseqüentemente sua hidratação. O mesmo trabalho ainda constatou por microscopia eletrônica de varredura que o hidróxido formado nessas soluções cresce de forma homogênea, diferentemente da magnésia hidratada em água pura, onde a brucita cresce de forma heterogênea [8].

Devido ao comportamento diferenciado das amostras contendo EDTA, foram realizadas análises por MEV das amostras de comparativamente com a amostra sem aditivo e com ácido cítrico (Figura 4.55). Os resultados mostram que na ausência de aditivos, os cristais formados de hidróxido parecem ser formados na superfície da magnésia, apesar de não ser possível a diferenciação entre as fases MgO e Mg(OH)₂. Na presença de EDTA, observa-se uma forma mais facetada dos cristais sejam eles de hidróxido ou óxido de magnésio.

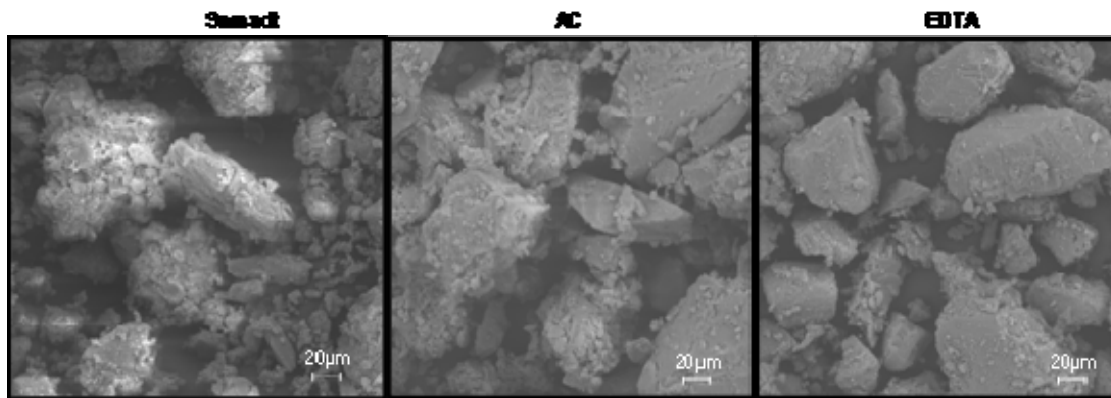


Figura 4.55 MEV de suspensões de sínter de magnésia, na ausência de aditivos e na presença de ácido cítrico e EDTA.

As imagens não foram suficientes para comprovar ou descartar a atuação do EDTA proposta inicialmente, mas evidencia uma modificação da morfologia dos cristais de hidróxido ou óxido.

4.2.4.4 Suspensões de sínter M20 com cimento

O estudo da reação de hidratação da magnésia na presença de CAC é relevante porque se aproxima da realidade encontrada em concretos. Entretanto, esse estudo é mais complexo porque envolve duas cinéticas de reação de hidratação: do cimento e do MgO. A hidratação do cimento, conforme apresentado na seção 4.1.5, se diferencia da reação de hidratação da magnésia (a 50°C) pelo tempo que leva para ocorrer, i.e, pela cinética de reação. A hidratação do cimento ocorre nas primeiras horas de cura, enquanto a da magnésia ocorre no decorrer de dias e às vezes até semanas.

A Figura 4.56 mostra o EVA e o grau de hidratação, para as suspensões na presença de 0,3%p de aditivo e 5%p de CAC.

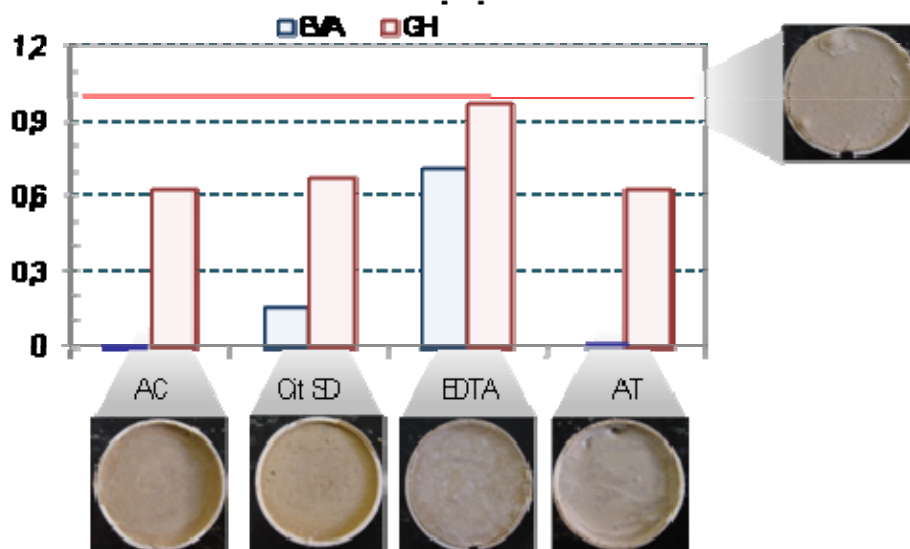


Figura 4.56 EVA e grau de hidratação e fotografias para suspensões de sínter M20 <math><45\mu\text{m}</math> (com 5%p de CAC), teor de quelante 0,3%p após 7 dias de cura.

Observa-se que todos os aditivos reduzem o grau de hidratação e a expansão e que o melhor aditivo em termos de redução do grau de hidratação (em %p) foram os ácidos cítrico e tartárico.

Observa-se também que as quantidades de hidrato de cimento gerado em todos os casos foram parecidas, indicando que a presença dos quelantes para 7 dias de cura, não influenciou na formação de hidratos de cimento (Figuras 4.57 e 4.58).

Medidas de resistência mecânica são apresentadas visando obter informações mecânicas sobre as amostras, juntamente com o grau de hidratação e com a expansão volumétrica aparente em função do tempo de hidratação (Figuras 4.59, 4.60 e 4.61).

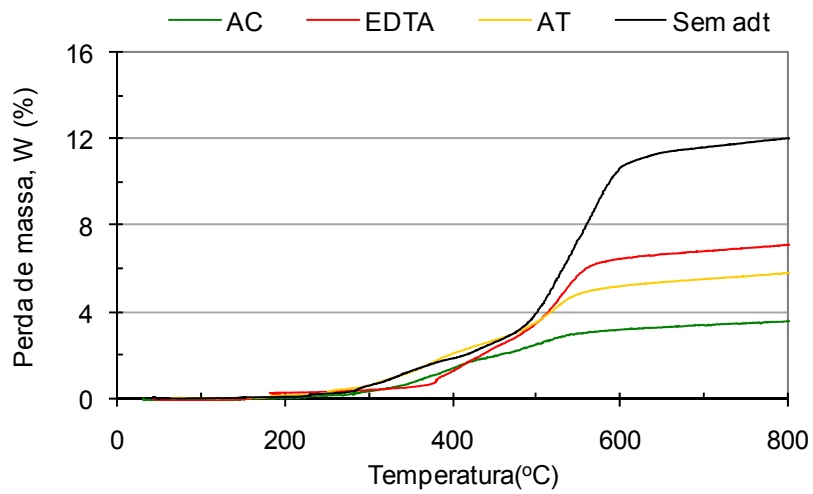


Figura 4.57 Perda de massa em função da temperatura da amostra para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes e após hidratação por 7 dias a 50°C e com 5%p de CAC.

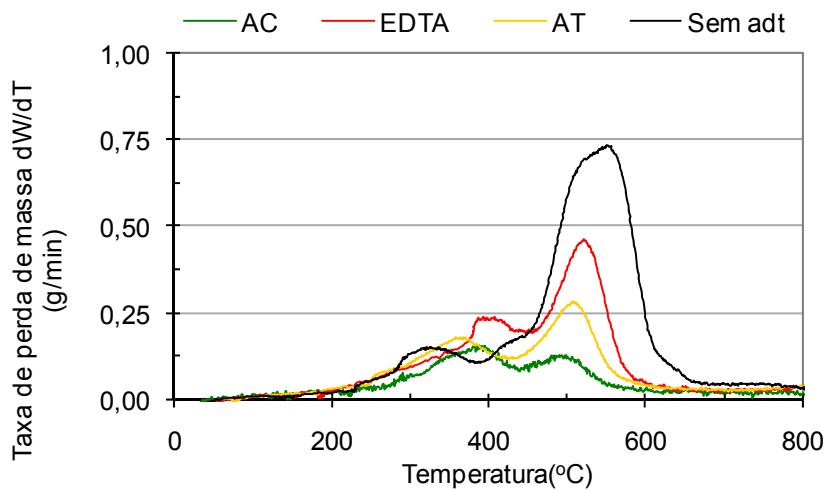


Figura 4.58 Taxa de perda de massa em função do tempo para suspensões de magnésia na presença de diferentes quelantes e após hidratação por 7 dias a 50°C e com 5%p de CAC

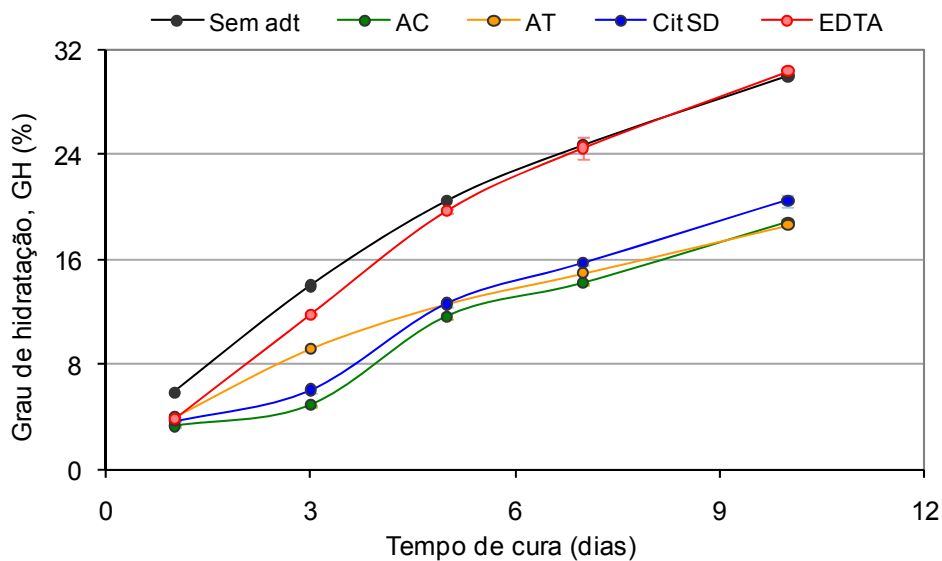


Figura 4.59 Evolução do grau de hidratação em função do tempo de cura (a 50°C) para suspensões de magnésia com diferentes quelantes (com 5%p de CAC).

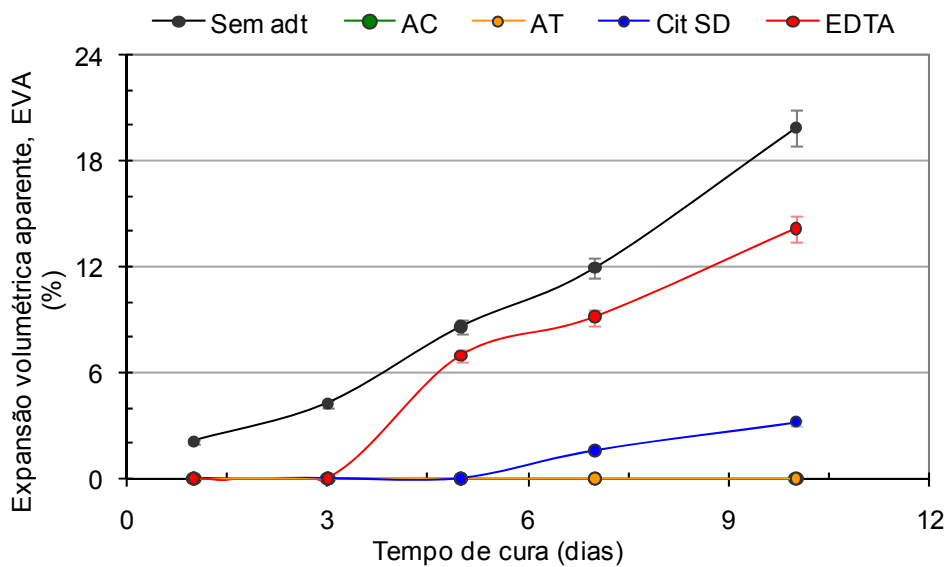


Figura 4.60 Evolução da expansão volumétrica aparente em função do tempo de cura (a 50°C) para suspensões de magnésia com diferentes quelantes (com 5%p de CAC).

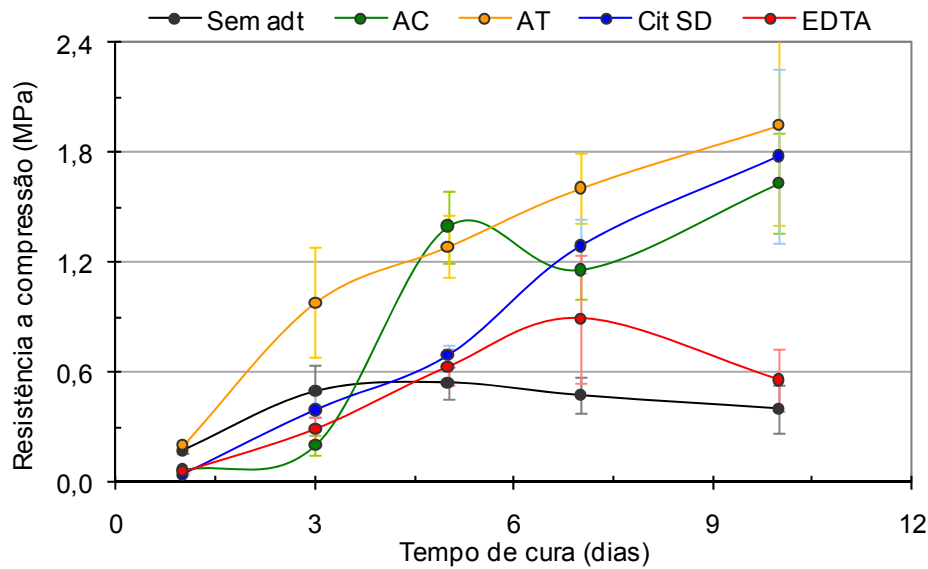


Figura 4.61 Evolução da resistência mecânica em função do tempo de cura (a 50°C) para suspensões de magnésia com diferentes quelantes (com 5%p de CAC).

Os resultados mostram que com respeito à resistência mecânica, duas amostras apresentaram comportamento esperado: EDTA e a amostra sem aditivo. A resistência inicialmente aumenta devido ao preenchimento dos poros pelo hidróxido de magnésio e posteriormente há um declínio desta resistência, ou seja, a partir de certa quantidade de hidróxido (próxima a 20% de grau de hidratação para a referência e 25% para o EDTA). Isto significa que a referência pode se hidratar até 20% que os efeitos deletérios não aparecerão e, a partir desse valor, há a diminuição da resistência mecânica da amostra.

Os dois resultados estão de acordo com o gráfico de EVA também, pois o EDTA apesar de apresentar quase o mesmo comportamento de hidratação (Figura 4.59), apresenta uma menor expansão (Figura 4.60) e, portanto, sua curva de resistência mecânica é deslocada para maiores valores (Figura 4.61).

Para os outros aditivos, houve uma menor quantidade de hidróxido de magnésio formado e o máximo de resistência mecânica ainda não foi atingido, devido às baixas expansões geradas nos corpos de prova. Neste caso, a redução do grau de hidratação realmente possibilitou que a expansão fosse

bastante reduzida e, conseqüentemente, a resistência mecânica não foi significativamente prejudicada.

Os mesmos testes foram realizados mudando-se a fonte de magnésia (sínter M30<45microns). Apesar de pequenas variações, os resultados obtidos apresentaram a mesma tendência e, por isso, não são mostrados no trabalho.

Nesta etapa concluiu-se que os quelantes podem atuar de duas formas distintas, complexando íons Mg^{2+} e/ou adsorvendo-se na superfície da magnésia. O ácido tartárico, ácido cítrico e citrato de sódio apresentaram adsorção eficiente na superfície da magnésia e reduziram significativamente sua hidratação. Por outro lado, o EDTA possui elevada afinidade por íons Mg^{2+} , favorecendo a formação do complexo $(EDTA-Mg)^{2-}$. Embora não atue contra a reação de hidratação, o EDTA reduz acentuadamente a expansão gerada nas amostras. A estabilidade volumétrica nas amostras contendo EDTA foi atribuída à formação de hidróxido homogeneamente na estrutura das amostras, facilitando a acomodação do hidróxido.

4.2.5 Fluoretos

Inicialmente, o fluoreto de lítio (LiF) foi testado como aditivo anti-hidratação e o resultado de expansão volumétrica aparente (EVA) em função do teor de LiF está apresentado na Figura 4.62.

Considerando o resultado de expansão isoladamente (Figura 4.62) pode-se concluir que a presença do LiF não reduz os efeitos da hidratação da magnésia em ambos os casos testados (na presença e na ausência de 5%p de CAC). Comparando-se a amostra sem aditivos (ponto inicial da curva) às amostras com adições de LiF, sugere-se que a presença de LiF amplificou a expansão das amostras. Entretanto, simultaneamente à medida de expansão volumétrica foram obtidas imagens das amostras (Figura 4.63). A análise da Figura 4.63 sugere que mesmo as amostras apresentando elevado nível de expansão, elas mantiveram a integridade, reduzindo a quantidade de trincas.

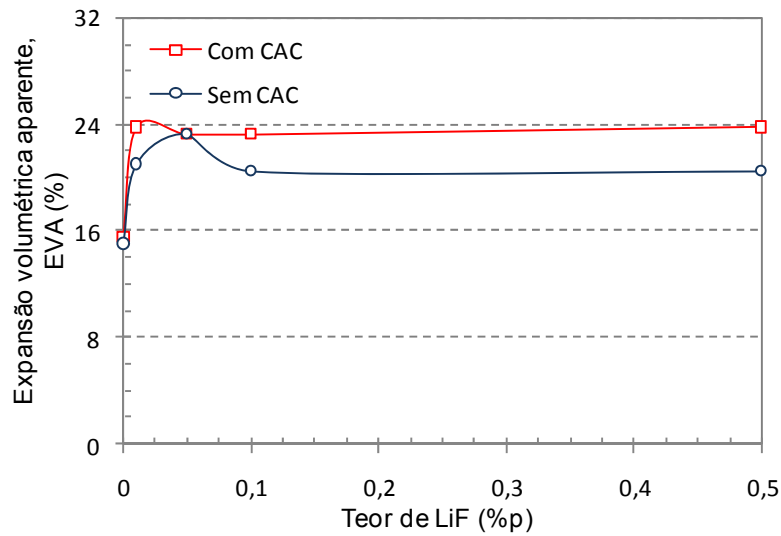


Figura 4.62 Expansão volumétrica aparente em função do teor de LiF para suspensões de síter de magnésia (M20) 88%p de sólidos com e sem a presença de 5%p de CAC hidratadas por 7 dias 50°C.



Figura 4.63 Fotos do trincamento das amostras em função do teor de LiF para suspensões de síter de magnésia (M20) 88%p de sólidos com e sem a presença de 5%p de CAC, hidratadas por 7 dias 50°C.

O comportamento diferenciado em relação aos aditivos anteriormente testados (surfactantes, dispersantes e quelantes) levou a um aprofundamento do estudo neste tópico, objetivando obter informações sobre a atuação do LiF contra os efeitos da hidratação.

Do ponto de vista da aplicação do refratário, é importante que o material não falhe. Se houver expansão e a mesma não levar à formação de trincas no

material, então o mesmo poderá ser utilizado. Em muitas aplicações de refratários como no caso de sede de válvula, a expansão não prejudica o desempenho do refratário, pois o refratário opera sob constrição. Desta forma, evitar a formação de trincas e não somente a expansão do material pode ser uma alternativa interessante para eliminar os problemas gerados pela hidratação da magnésia em materiais refratários.

Para estudar a formação de trincas nas amostras de magnésia, primeiramente é necessário conhecer as possíveis causas de formação dessas trincas.

Propõe-se que os danos mecânicos gerados no material seja consequência, predominantemente, da soma de duas tensões: a pressão de crescimento dos cristais de hidróxido na estrutura e à pressurização causada pela água saindo do material, conforme representado na Figura 4.64.

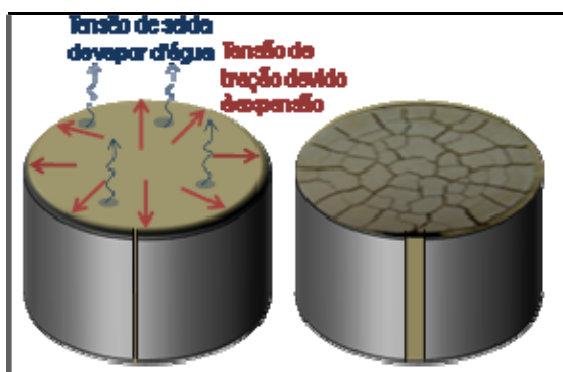


Figura 4.64 Tensões geradas durante a hidratação da magnésia: Hidratação e saída de água.

Para verificar se a taxa de saída de água realmente interfere na integridade dos corpos de prova, três formas de cura e secagem das amostras foram estudadas. A primeira condição é a cura a 50°C em um ambiente com 70% de umidade (temperatura e umidade controladas por uma câmara climatizada). Na segunda condição, a umidade relativa de hidratação foi modificada para 100% inserindo os corpos de prova em um suporte plástico vedado contendo um béquer com água. A terceira condição é uma saturação intermediária (chamada aqui de condição combinada) para simular uma taxa de saída de água intermediária. Um pano úmido foi colocado sobre a amostra e

com o decorrer do tempo o pano seca permitindo que a amostra passe por hidratação tanto em ambiente saturado (enquanto o pano está úmido) como em ambiente insaturado (o restante do período em que o pano está seco). Os resultados de EVA, GH e imagens são vistos na Figura 4.65.

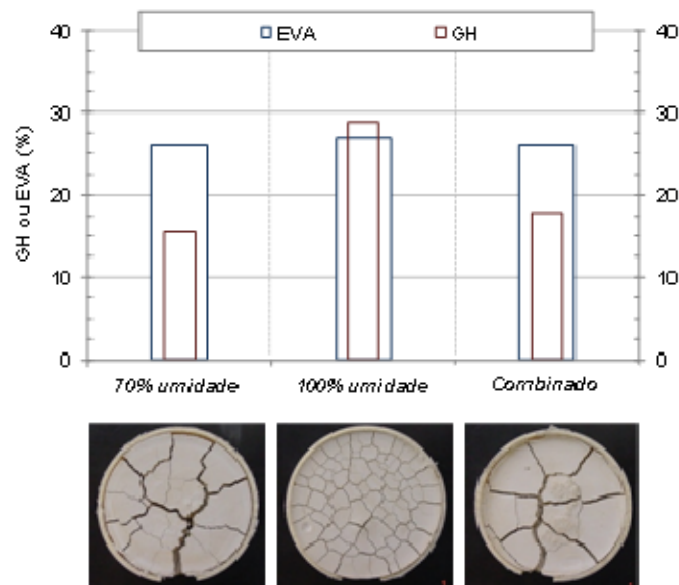


Figura 4.65 Suspensões de magnésia (M20) curadas em diferentes condições.

O gráfico mostra que a expansão foi próxima para os três casos. Entretanto a hidratação e a integridade das amostras foram distintas. Quando as amostras são curadas em ambientes mais severos (70% de umidade- Condição 1), ou seja, quando a taxa de secagem é maior, a magnésia é hidratada em menor quantidade mas apresenta menor integridade. Neste caso o grau de hidratação é menor porque a água deixa a amostra mais rapidamente e, portanto, menor é o tempo de contato direto da amostra com a água.

Quando curadas em condições menos severas de secagem (Condição 2) as amostras hidratam mais, pois a secagem é mais lenta e a água fica disponível por mais tempo para hidratar a magnésia. Além disso, neste último caso, a integridade da amostra é maior.

Conforme esperado, a condição combinada apresenta grau de hidratação e integridade intermediárias.

Caso a hidratação (e sua conseqüente expansão) fosse a única responsável pela integridade da amostra, a amostra curada na condição 2 deveria estar mais danificada mecanicamente em relação à amostra curada na condição 1, já que seu grau de hidratação é maior. Desta forma, pode-se concluir que mesmo ocorrendo maior formação de hidróxido, pode-se controlar a integridade da amostra modificando-se a taxa de saída de água.

Para analisar os efeitos mecânicos gerados nos corpos de prova na presença desse tipo de aditivo (que influencia apenas a integridade da amostra), além de analisar a quantidade de hidróxido formado e a expansão gerada, deve-se também considerar as taxas de saída de água. As duas taxas: de hidratação e de saída de água se complementam e são as responsáveis pela geração de trincas. Nos casos nos quais a taxa de saída de água é baixa, apenas a taxa de hidratação pode ser considerada causadora de danos nos corpos de prova. Entretanto, nos casos em que a taxa de secagem é alterada, é necessário considerar os dois fatores para verificar qual deles está gerando trincas.

Desta forma, para este tipo de aditivo (que influencia apenas a integridade do material) a quantidade de água na amostra em função do tempo foi quantificada com o objetivo de verificar se sua atuação está relacionada a esse fator (secagem da amostra).

Para os demais ensaios, a condição de cura selecionada foi a de 70% de umidade, condição na qual a integridade da amostra é bastante prejudicada, evidenciando o efeito.

No momento da mistura da suspensão, há água na suspensão (20%p) e no momento em que for colocada na câmara climática com 70% de umidade, haverá uma saída de água da amostra para o ambiente na forma de vapor, passando por um processo de secagem parcial, pois não será toda a água livre que sairá, mas a água será eliminada até ser atingido o equilíbrio químico entre a pressão do vapor de água externo e interno, conforme mostra o gráfico esquemático apresentado na Figura 4.66.

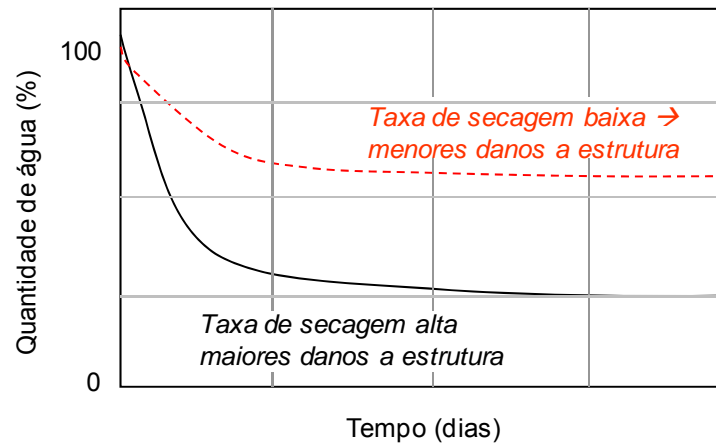


Figura 4.66 Gráfico esquemático da variação da quantidade de água em função do tempo de cura.

A medida de taxa de saída de água foi realizada pesando-se periodicamente as amostras e a partir desses valores, calculou-se a perda de água do material. Os gráficos que serão apresentados mostram a quantidade de água da amostra em função do tempo para os diferentes teores de aditivos, desde o momento da mistura até 4 dias de cura (tempo suficiente para que seja atingido o equilíbrio). No início, as amostras contém 100% de água (durante a mistura), e diminui com o passar do tempo. Quanto maior a inclinação da curva, maior a taxa de saída de água da amostra (Figura 4.66).

Portanto, novos testes de expansão, hidratação e saída de água foram realizados (em ambiente com 70% de umidade) comparando o LiF com outros compostos como: Li_2CO_3 , MgF_2 , CaF_2 e buscando entender como o LiF atua. Os resultados de grau de hidratação são apresentados na Figura 4.67.

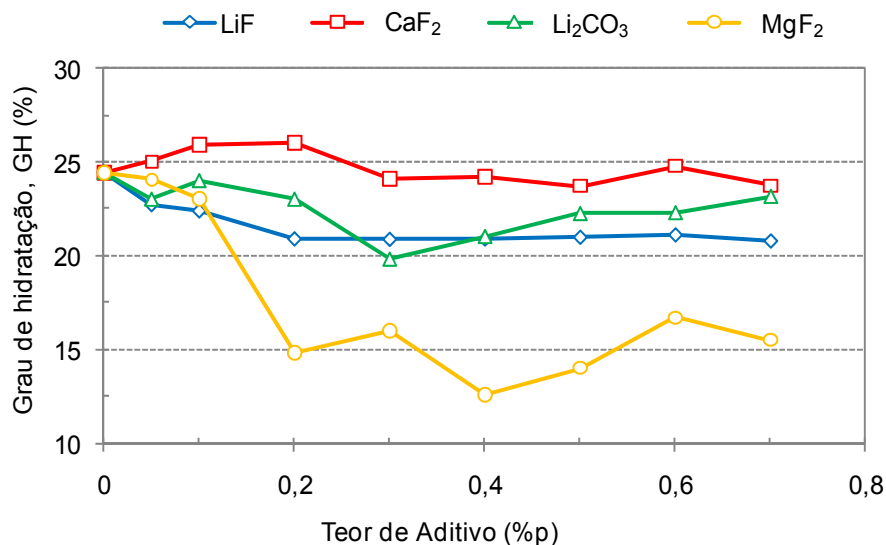


Figura 4.67 Grau de hidratação em função do teor de diferentes compostos de lítio e flúor.

Os resultados mostram que o único aditivo que atuou diminuindo a reação de hidratação foi o MgF_2 , cuja atuação é desconhecida. Seria esperado um efeito oposto uma vez que sua presença aumentaria a saturação do meio pela introdução de íons Mg^{2+} . Devido à redução no grau de hidratação, a expansão e o trincamento das amostras também é reduzida. Os dados de EVA são apresentados na Figura 4.68 e o trincamento na Figura 4.69. As amostras contendo CaF_2 , por outro lado, não reduziu a hidratação e nem os danos gerados (expansão e trincamento)

Para as amostras contendo LiF e Li_2CO_3 , mesmo com elevado grau de hidratação, a expansão e principalmente o trincamento das amostras foram reduzidos. Portanto, atribui-se a sua atuação benéfica aos danos da hidratação à presença de íons Li^+ e descartou-se a possibilidade dos íons fluoreto serem os responsáveis por tal atuação (tendo em vista a atuação do CaF_2)

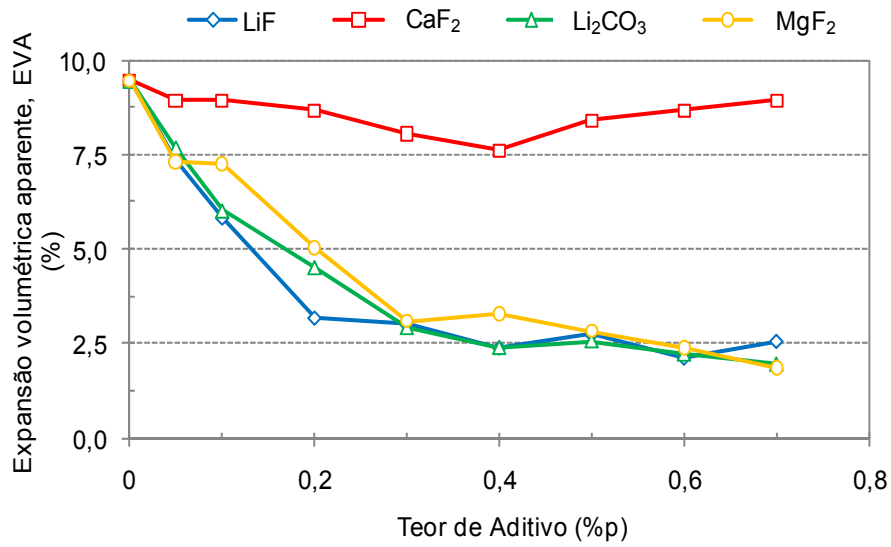


Figura 4.68 EVA em função do teor de diferentes compostos de lítio e flúor.

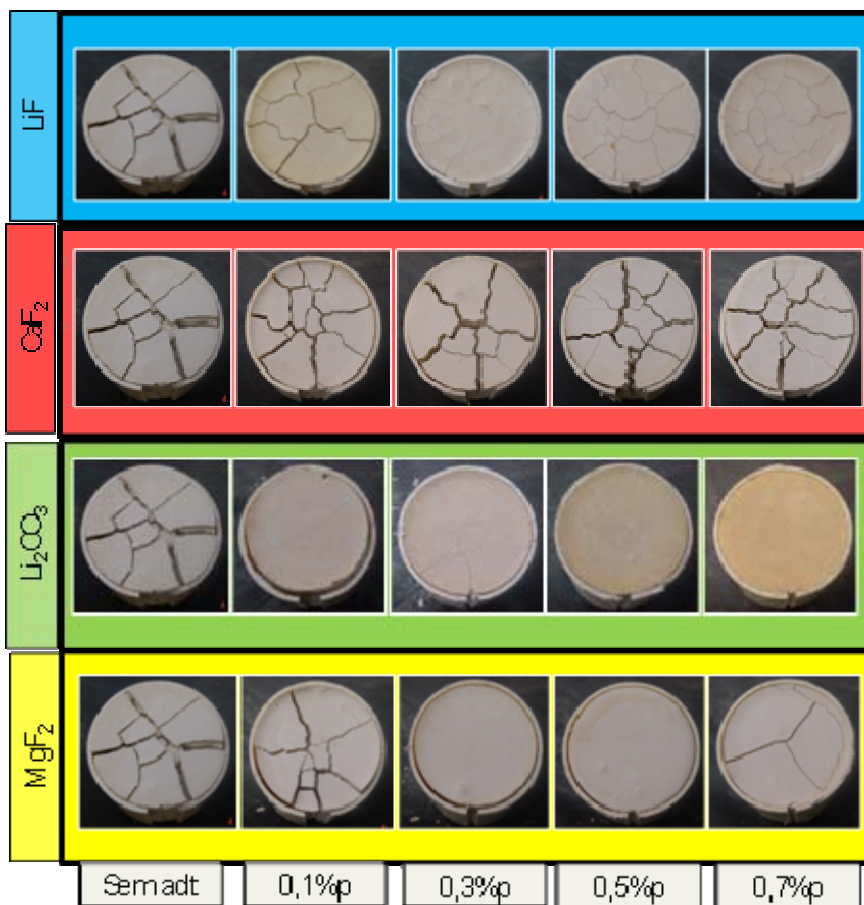


Figura 4.69 Imagens das amostras de magnésia hidratadas por 7 dias (50°C a 70% umidade) na presença de sais de lítio e flúor.

Visando obter maiores informações da atuação desses compostos na redução do trincamento das amostras, medidas da variação de água na suspensão em função do tempo de cura foram realizadas e os resultados são apresentados na Figura 4.70.

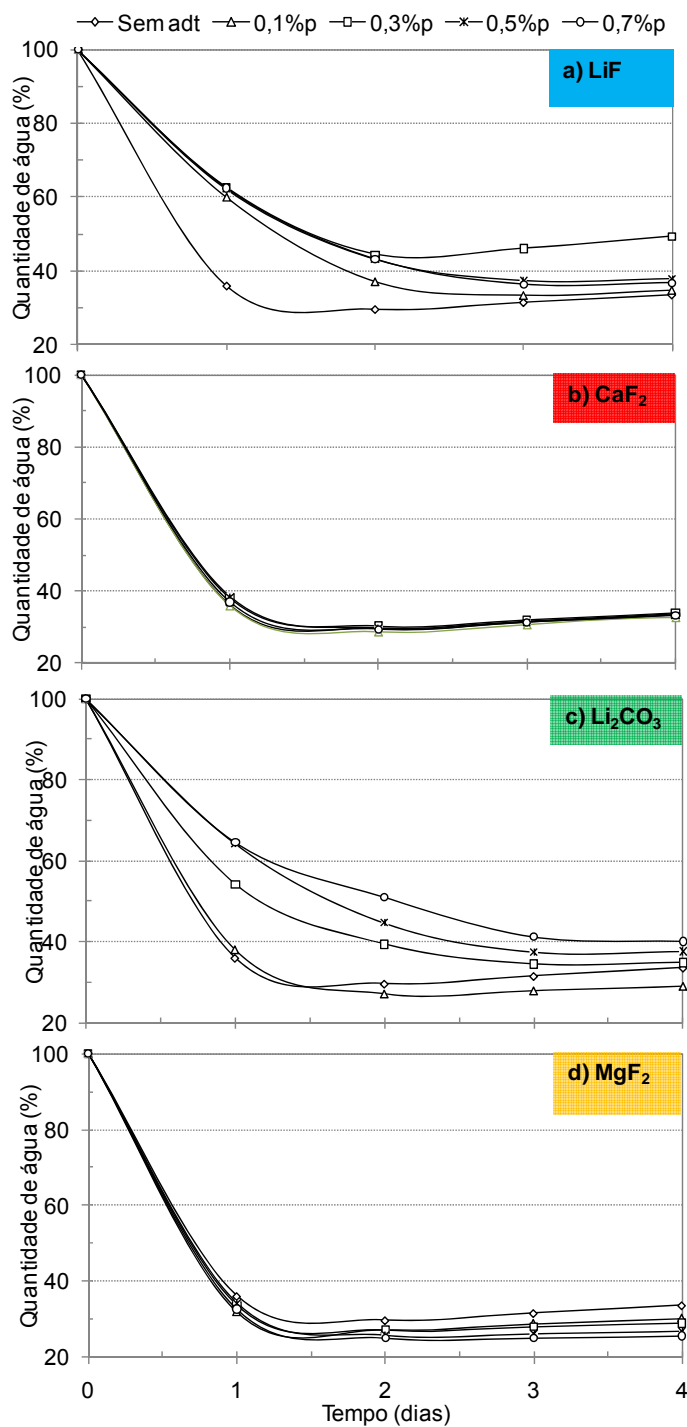


Figura 4.70 Perfil de saída de água das amostras de magnésia hidratadas por 7 dias (50oC a 70% umidade) na presença de sais de lítio e flúor.

Observa-se que justamente os dois aditivos que atuaram na redução do trincamento são as amostras que demoram mais a secar, isto é, que retêm mais água dentro de sua estrutura.

Uma hipótese para a atuação do LiF é a formação do LiOH, um sólido conhecido pela sua elevada tendência em absorver água (altamente higroscópico). Esse hidróxido pode ser obtido pela reação dos íons Li^+ na suspensão provenientes dos sais de lítio com os íons hidroxila da suspensão que apresenta elevada basicidade.

A Figura 4.71 mostra o diagrama de Pourbaix para o lítio, onde a região de formação de LiOH é evidenciada. Pelo fato do LiOH ser altamente higroscópico [40], ele retém água em sua esfera de hidratação, que permanece entre as partículas de MgO, plastificando a matriz, permitindo com que a matriz acomode melhor o hidróxido formado. Desta forma, menores saídas de água referem-se a maior retenção de água nas formas de LiOH e em sua esfera de hidratação.

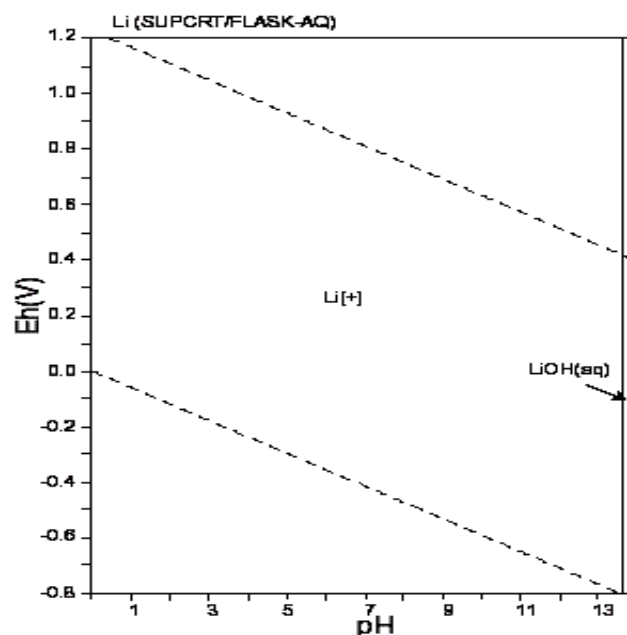


Figura 4.71 Diagrama de Pourbaix para o lítio evidenciando a possível formação de LiOH em pHs altamente básicos.

Outra evidência de que a formação de LiOH ocorre é que a produção industrial do LiOH é a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e Li_2CO_3 :



Nas suspensões de magnésia, temos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que pode reagir parcial ou completamente com os íons Li^+ formando LiOH [41]. Objetivando comprovar a formação de LiOH no sistema, micrografias de MEV apresentadas na Figura 4.72 foram realizadas para amostras hidratadas: sem aditivo (Sem adt), na presença de LiF e Li_2CO_3 (suspensões cuja presença de LiOH é esperada) e na presença de MgF_2 , (suspensão cuja presença de LiOH não é esperada).

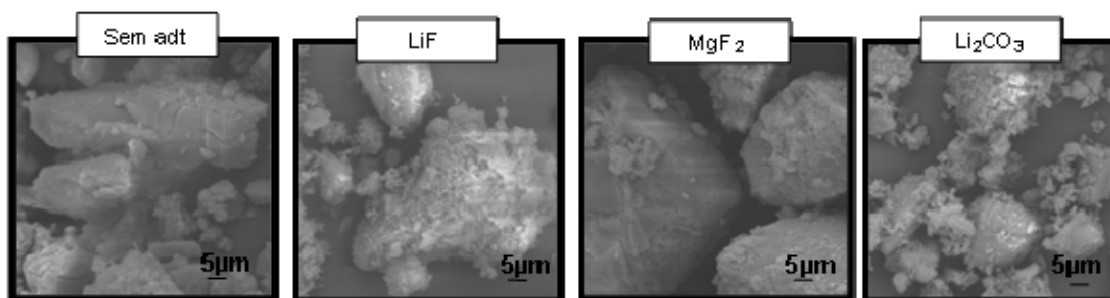


Figura 4.72 Microscopia eletrônica de varredura de amostras de magnésia hidratadas na ausência e na presença de LiF , MgF_2 e Li_2CO_3 .

As fotos de MEV mostram que aquelas amostras em que se esperava a formação de LiOH apresentaram morfologia diferenciada, pois há compostos diferenciados na superfície da magnésia, que não tem a mesma morfologia do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ da amostra sem aditivo (ou na presença de MgF_2). Este resultado é um forte indício de que ocorre a formação de LiOH hidratado entre as partículas que é responsável pela deformação plástica das amostras, como sugerido pela Figura 4.73.

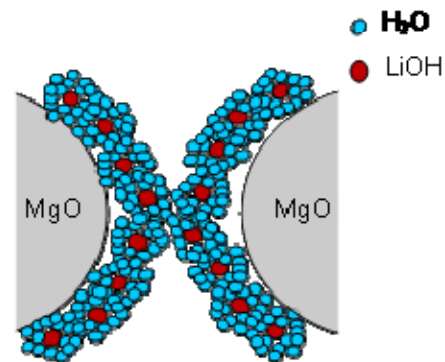


Figura 4.73 Atuação dos compostos de lítio no sistema MgO-H₂O.

Nesta etapa do trabalho concluiu-se que a presença de sais de lítio podem atuar evitando as conseqüências da reação de hidratação pela formação de LiOH que, por ser muito higroscópico, é responsável por reter água entre as partículas de MgO permitindo que a amostra suporte e acomode melhor a formação de Mg(OH)₂. Por outro lado, os fluoretos (exceto o LiF que contem lítio), CaF₂ e MgF₂, não geram o mesmo efeito, apesar do MgF₂ retardar a reação de hidratação e, por isso, diminuir os danos gerados.

5 CONCLUSÕES

Nos estudos a respeito da 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 só 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.

Diferentes magnésias apresentam diferentes reatividades além de mudarem o comportamento reológico das suspensões, fato esse que pode levar a uma medição incorreta da expansão volumétrica aparente.

O aumento da temperatura da suspensão aumenta exponencialmente a taxa de precipitação do hidróxido, sugerindo que a reação é termicamente ativada.

A mudança do meio de hidratação influencia na reação de hidratação. De forma geral, aumentando-se a concentração do íon comum (Mg^{2+} ou OH^-), uma maior quantidade de $Mg(OH)_2$ é gerado, em maiores velocidade, liberação de calor e danos mecânicos (expansão volumétrica). A adição de sais solúveis de Mg ($MgCl_2$ e $MgSO_4$) que aumentam a concentração de íons Mg^{2+} na suspensão mostrou dois efeitos distintos e concorrentes: a) a intensificação da reação e b) um comportamento inesperado de proteção causado pelos ânions dos sais adicionados. Dependendo da concentração do sal, um ou outro fenômeno prevalece.

A introdução de CAC também influencia na hidratação da magnésia, sendo que para valores reduzidos de CAC, o aumento do pH pode ser responsável pelo aumento na hidratação. Entretanto, para maiores valores de CAC, o fator determinante é a quantidade de água remanescente da hidratação do CAC (mais rápida que a reação de hidratação da magnésia)

Entre os aditivos testados, o aditivo que apresentou maior redução no grau de hidratação do M30 foi o Sokalan PA 40 (surfactante). Entretanto, os testes não foram reproduzíveis para outras fontes de magnésia.

O melhor dispersante para o sistema MgO-água, considerando apenas a redução do grau de hidratação e expansão é o FS20.

A adição de sílica coloidal não é a melhor forma de introduzir sílica em sistemas aquosos de MgO, pois para a redução no grau de hidratação ser significativa há a necessidade de se utilizar teores de sílica, para quais a trabalhabilidade das suspensões é acentuadamente reduzida devido à coagulação do sistema

Os quelantes podem atuar de duas formas distintas, complexando íons Mg^{2+} e/ou adsorvendo-se na superfície da magnésia. O ácido tartárico, ácido cítrico e citrato de sódio apresentaram adsorção eficiente na superfície da magnésia e reduziram significativamente sua hidratação. 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 $(EDTA-Mg)^{2-}$. Embora não atue contra a reação de hidratação, o EDTA reduz acentuadamente a expansão gerada nas amostras. A estabilidade volumétrica nas amostras contendo EDTA foi atribuída à formação de hidróxido homogeneamente na estrutura das amostras, facilitando a acomodação do hidróxido.

A presença de sais de lítio podem atuar evitando as conseqüências da reação de hidratação pela formação de LiOH que, por ser muito higroscópico, é responsável por reter água entre as partículas de MgO permitindo que a amostra suporte e acomode melhor a formação de $Mg(OH)_2$. Por outro lado, os fluoretos (exceto o LiF que contem lítio), CaF_2 e MgF_2 , não geram o mesmo efeito, apesar do MgF_2 retardar a reação de hidratação e, por isso, diminuir os danos gerados.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Baseado nos métodos descritos da atuação dos aditivos e nos resultados obtidos, sugere-se como trabalhos futuros a incorporação dos melhores aditivos testados neste trabalho em formulações de concreto refratários.

Além disso, sugere-se dois novos aditivos anti-hidratação:

1) Ácido sulfâmico. Ele reage com a magnésia produzindo sulfato de magnésio hidratado que poderia atuar contra a reação de hidratação.

2) Sílica. Na forma de microsílica devido a reação com a magnésia formando silicato hidratado de magnésio.

3) Nanotubos de carbono modificados superficialmente com grupos de ácido carboxílico. Por apresentarem esse grupamento na molécula, podem apresentar boa adsorção na superfície da magnésia, obtendo uma magnésia recoberta por carbono.

Outro aspecto que poderia ser estudado é a reação de hidratação em fontes mais reativas de magnésia ou mesmo em doloma, para a qual a reação de hidratação é mais agressiva. Entretanto, sugere-se que a reação de hidratação não seja completamente evitada, mas sim controlada de forma a obter um cimento dolomítico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR-8826: Materiais Refratários: Terminologia**. Rio de Janeiro, 1997.

[2] LEE, W. E., MOORE, R. E. Evolution of *in situ* refractories in the 20th century. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.

[3] Disponível em

http://www.issb.co.uk/global_trade_statistics/selected_key_statistics. Acesso em 15/04/2008.

[4] PERET, C.M.; GREGOLIN, J.A.; FARIA, L.I; PANDOLFELLI, V.C. Patent generation and the technological development of refractories and steelmaking, **Refractories Applications and News**, v.12, n.1, p.10-14, 2007.

[5] ZHOU, N.; HU, S.; ZHANG, S. Advances in modern refractory castables, **China's Refractories**, v.13, n.2, p.3-12, 2004.

[6] CORREIA, D. Disponível em:

http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/MAGNE_SITA%202004.pdf. Acesso: 25/02/2008.

[7] OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas**, Brasil, Fazendo Arte Editorial, 2000.

[8] PARR, C., VALDELIEVRE, B., WOHRMEYER, C., TOUZO, B. The advantages of calcium alumina cement containing castables for steel ladle applications, **XXXII Congresso ALAFAR**, Antigua, Guatemala, 2004.

[9] DOS ANJOS, R.D, SALOMÃO, R, PANDOLFELLI, V.C. Sol de sílica como agente ligante em suspensões cerâmicas, **Cerâmica**, v.52, p.161-166, 2006.

[10] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables. **Ceramics International**, v.33, n.5, p.803-810, 2007.

[11] TARRI, G., FERREIRA, J.M.F., LYCKFELDT, O. Influence of magnesia on colloidal processing of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p.1341-1350, 1997.

[12] HEIDBERG, B.; BREDOW, T.; LITTMANN, K.; JUG, K. Ceramic hydration with expansion. The structure and reaction of water layers on magnesium oxide. A cyclic cluster study. **Materials Science-Poland**, v.23, n.2, p.501-508, 2005.

[13] JANOWSKI, K.R., ROSSI, R.C. Mechanical degradation of MgO by water vapor. Apresentado em: **20th Pacific Coast regional Meetings of The American ceramic Society**, São Francisco, California, 1967.

[14] KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration characteristics of magnesia, **Taikabutsu Overseas**, v.16, n.3, p.3-11, 1995.

[15] PARR, C., BIER, T.A., VIALLE, M., REVAIS, C. An approach to formulate spinel forming castables. Apresentado em: **UNITECR '99**, Berlin, Alemanha, 1999. Anais, p.19-21.

[16] BIRCHAL, V.S.S.; ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T. Technical note the effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration. **Materials Engineering**, v.13, n.14-15, p.1629-1633, 2000.

- [17] RASCHMAN, P., FEDOROCKOVÁ, A. Dissolution of periclase in excess of hydrochloric acid: Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate. *Chemical Engineering Journal*, v.117, p.205-211, 2006.
- [18] FILIPPOU, D.; KATIFORIS, N.; PAPASSIOPI, N.; ADAM, K. On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.74, p.322-328, 1999.
- [19] VAN DER MERWE, E.M., STRYDOM, C.A. Hydration of medium reactive magnesium oxide using hydration agents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.84, n.2, p.467-471, 2006.
- [20] ROCHA, S.D.F.; MANSUR, M.B.; CIMINELLI, V.S.T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, n. 8, p 816-821, 2004.
- [21] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, USA, p.139-145, 1966.
- [22] SALOMÃO, R., PANDOLFELLI, V.C. Magnesia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables, *Ceramics International* (2007), doi:10.1016/j.ceramint.2007.06.009.
- [22] FRUHWIRTH, O.; HERZOG, G.W.; HOLLERER, I.; RACHETTI, A. Dissolution and hydration kinetics of MgO. *Surface Technology*, v.24, p.301-317, 1985.
- [23] WOGELIUS, R.A., REFSON, K., FRASER, D.G., GRIME, G.W., GOFF, J.P. Periclase surface hydroxylation during dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, n.9, p.1875-1881, 1995.

[24] BIRCHAL, V.S., ROCHA, S.D.F., MANSUR, M.B., CIMINELLI, V.S.T. A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia, ***The Canadian Journal of Chemical Engineering***, v.79, p.507-511, 2001.

[25] RAZOUK, R.I., MIKHAIL, R.SH. The hydration of magnesium oxide from the vapor phase. ***Journal of Physical Chemistry***, v.62, p.920-925, 1958.

[26] LAYDEN, G.K.; BRINDLEY, G.W. Kinetics of Vapor-Phase Hydration of Magnesium Oxide. ***Journal of the American Ceramic Society***, v. 46 n. 11, p. 518-522, 1963.

[27] BRATTON, R.J., BRINDLEY, G.W. Kinetic of vapour phase hydration of magnesium oxide. ***Transaction of the Faraday Society***, v.61, p.1017-1025, 1965.

[28] AMARAL, L.F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V.C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio, ***Cerâmica***, v.53, p.368-372, 2007.

[29] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables. ***Ceramics International***, v.33, n.5, p.803-810, 2007.

[30] EUN, J.H. et al. The Protection of MgO Film Against Hydration by Using Al₂O₃ Capping Layer Deposited by Magnetron Sputtering Method, ***Thin Solids Films***, v.435, p.199–204, 2003.

[31] LU, S.; CHEN, G.; CHENG, J. Improved hydration resistance of synthesized magnesia-calcia clinker by surface modification. ***Journal of American Ceramic Society***, v.87, n.12, p.2164-2167, 2004

[32] GU, H., OUYANG, J., WANG, H., ZHANG, W., SUN, J., LU, C., HONG, Y. The hydration resistance of Cao-MgO clinker treated by $H_2C_2O_4$ solution. Apresentado em: **UNITECR'03**, Osaka, Japão, 2003. Anais... p.422-425.

[33] KANEYASU, A. et al. Magnesia Raw Materials with Improved Hydration Resistance, **Taikabutsu Overseas**, v.17, n.2, p.21–26, 1996.

[34] S. CHEN et al., "Effect of Additives on the Hydration Resistance of Materials Synthesized from Magnesia–Calcium System, **Journal of the American Ceramic Society**., v.83, n.7, p.1810–1812, 2000.

[35] ÖDEGÅRD, C. et al. Magnesia–Silica–Hydrate Bonded MgO Castables Apresentado em: **UNITECR '01** , Cancun, Mexico, 2001.

Disponível em: <http://www.refractories.elkem.com/dav/2c3eca6a14.pdf>

[36] AHARI K.G. et al. 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.

[37] ALI, M.M, MULLICK, A.K., Volume Stabilization of High-MgO Cement: Effect of Curing Conditions and Fly Ash Addition, **Cement and Concrete Research**, v.28, n.11, p.1585–94, 1998.

[38] ZHOU, N., ZHANG, S., HU, S., BI, Z., CHEN, Z., ODEGARD, C., MYHRE, B., SANDBERG, B. MgO-SiO₂-H₂O bonded castables Part 2: Effect of pumping and wet shotcreting on cold and hot properties and slag resistance. Apresentado em: **UNITECR'03**, Osaka, Japão, 2003.

Disponível em: <http://www.refractories.elkem.com/dav/1a8ea358f8.pdf>

[39] 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.

[40] Chemical processes during solid state reaction of carbon with alkali salts prepared for gravimetric hydrogen storage measurements, ***Chemical Physics Letters***, vol 365, n.3-4, p. 333-337, 2002.

[41] WILBERG, E.; WILBERG, N.; FREDERICK, A. ***Inorganic chemistry***, edição ilustrada, publicado por Academic Press, 2001 pg 1088.