

IMPACTO DE VARIÁVEIS EXTERNAS EM TESTES DE HIDROXILAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) – PARTE I: EXOTERMIA DA REAÇÃO

C. C. de Arruda, R. Salomão

G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos”
Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) Escola de Engenharia de
São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP)
Avenida Trabalhador São-Carlense 400 CEP 13566-590
cezararruda@usp.br ou rsalomao@sc.usp.br

RESUMO

O controle da hidroxilação do óxido de magnésio (MgO) é importante em diferentes situações, tanto quanto é necessária (produção de agentes antichamas em compósitos poliméricos e correção de pH de solos), quanto quando é indesejada (em concretos refratários magnesianos). Diversos trabalhos recentes descrevem os mecanismos e efeitos dessa reação e as principais variáveis relacionadas às características do material (área superficial, tamanho de partícula, temperatura de sinterização, entre outras). O impacto de variáveis externas (por exemplo, a liberação de calor que ocorre durante a reação ou o volume das amostras) ainda não foi completamente compreendido. Nesta primeira parte do trabalho, o impacto auto-catalítico da temperatura reacional e da exotermia da reação foi avaliado. Por meio de medidas de temperatura in situ e de grau de hidroxilação termogravimétrico, verificou-se que diferenças significativas entre a temperatura nominal do meio reacional e no interior da amostra podem afetar a cinética de hidroxilação do material.

Palavras-chave: Óxido de Magnésio, hidróxido de magnésio, hidroxilação, exotermia.

INTRODUÇÃO

A reação de hidroxilação do óxido de magnésio (MgO) tem despertado grande interesse tecnológico nas duas últimas décadas. Em alguns casos, como na produção de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) para utilização como agente anti-chama em compósitos poliméricos⁽¹⁾ e como corretor de pH para solos e águas poluídas, a reação de hidroxilação deve ocorrer de forma rápida,

eficiente e uniforme. Em aplicações refratárias, por outro lado, a hidroxilação é indesejada, pois pode levar à degradação mecânica do material.⁽²⁻⁴⁾ Particularmente o uso de concretos refratários contendo óxido de magnésio tem sido limitado devido a esse efeito.⁽²⁾

Quando em presença de água líquida ou vapor, o MgO rapidamente se transforma em hidróxido ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) também conhecido como brucita. Os cristais de brucita têm uma estrutura cristalina do tipo hexagonal e uma densidade de $2,4 \text{ g/cm}^3$. A diferença de densidade em relação à magnésia ($\rho = 3,5 \text{ g/cm}^3$), durante a hidroxilação, causa uma considerável expansão volumétrica. Devido à grande eficiência de empacotamento das partículas, no caso dos concretos refratários essa expansão, pode tencionar a estrutura, causando danos mecânicos como trincas, ou a rápida desintegração do concreto durante as etapas de cura e secagem.⁽³⁻⁵⁾

Na literatura encontra-se dois mecanismos principais para a hidroxilação da magnésia. O primeiro mecanismo, observado em menores temperaturas (abaixo de 90°C), e baseado em um mecanismo de adsorção/precipitação⁽⁶⁾ em estudos voltados ao melhor controle da reação de hidratação para a utilização do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como aditivo anti-chama em materiais poliméricos. Nessas condições, a hidroxilação ocorre por meio de um processo de dissolução parcial das camadas superficiais do MgO e da saturação da suspensão com íons Mg^{2+} e OH^- . Devido a baixa solubilidade desses íons em água de pH neutro, partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rapidamente se precipitam na superfície das partículas e passam a atuar como núcleos de precipitação. Como a etapa de dissolução é mais lenta, a cinética de hidroxilação nessas condições é mais lenta do que em um meio hidrotermal.

O segundo ocorre em temperaturas que variam entre 135°C e 200°C (em condição hidrotermal), é conhecido como “*shrinking core model*” e foi proposto com base em estudos que visam a utilização do MgO em materiais refratários.⁽⁴⁾ Os autores^(2-5,7) sugerem que a hidroxilação da magnésia policristalina (forma mais comum de magnésia comercial empregada em refratários) ocorra em duas etapas que se diferenciam, principalmente, pela velocidade de reação. Inicialmente, ocorre a formação de uma camada de hidróxido de magnésio na área dos contornos de grão (mais reativas, já que possuem maior energia livre), gerando um tencionamento na estrutura e o

consequente microtrincamento da partícula. Esse efeito leva à formação de partículas cada vez menores e à exposição de áreas ainda não reagidas. Dessa forma, a área e a velocidade de reação aumentam de forma exponencial até que restem apenas as unidades cristalinas mais estáveis, de menor reatividade e recobertas por uma camada de hidróxido de magnésio. A partir desse momento, a velocidade da reação começa a diminuir e passa a ser governada apenas pela difusão de água através da camada de hidróxido.

Com base na revisão bibliográfica realizada, verificou-se uma ausência de estudos sistêmicos sobre o papel de algumas variáveis intrínsecas e externas na cinética de hidroxilação do MgO, como o tipo de MgO (calcinado à morte ou sinterizado) e a própria exotermia da reação, respectivamente. Devido a isso, neste trabalho foi realizada uma série de estudos para determinar o impacto que algumas variáveis externas. Nesta primeira parte do estudo avaliou-se o efeito combinado do tempo e da temperatura do meio reacional na velocidade de hidroxilação, bem como na sua ação catalítica no processo. Na segunda parte aceita para publicação neste anais, foram avaliados os efeitos da concentração de sólidos na suspensão e o volume da amostra.⁽⁷⁻¹²⁾

MATERIAIS E METODOS

Foram testados dois tipos de MgO, sínter e magnésia cáustica, cujas características são mostradas na Tabela 1. Amostras das matérias primas como recebidas foram observadas (Figura 2) por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG Marca: Jeol modelo: 7500).

Suspensões aquosas de MgO (sínter ou magnésia cáustica) foram preparadas contendo 53 %massa (24,3 %volume) de sólidos em um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha), a 1000 rpm por 2 minutos. Com essas suspensões-base dois conjuntos de experimentos foram preparados.

1) Uma alíquota de suspensão foi colocada no porta-amostras de 45 cm³ (38 X 38 mm) conforme na Figura 1 e mantida em temperatura constante (30-70 ± 2°C) por até 168 h. Durante esse período, a temperatura da suspensão no interior do porta-amostra foi registrada continuamente a cada 10 segundos. Uma amostra de referência inerte composta por uma suspensão de alumina

calcinada com granulometria equivalente e mesmo teor de sólidos foi utilizada para verificar os efeitos da inércia térmica do sistema e sua reprodutibilidade. Esses resultados são mostrados na forma de curvas de temperatura da suspensão versus tempo de reação (Figura 4) e são analisados utilizando-se dois parâmetros: a) a temperatura máxima atingida durante o teste (T_{MAX}) que fornece o indicativo da extensão da reação (quantidade de MgO reagido) e b) o tempo para que essa temperatura seja atingida (TT_{MAX}) que indica a reatividade do material (tempo necessário para o ápice da reação).⁽¹³⁾

Tabela 1: Características das matérias primas utilizadas.

Matérias Primas ¹	Fontes de MgO	
	Cáustica	Sínter
Composição (%massa, típica)	98,9% de MgO	99,5% de MgO
Tamanho da partícula (D_{50}/D_{90} , μm)	12/25	5/10
Densidade (g/cm^3)	3,487	3,473
Área superficial específica (m^2/cm^3)	17	1,5
Tamanho de cristalito médio (C_{50} , μm)	12,8	3,6
Umidade (%peso, 24h a 110°C)	1,2	0,8
Perda de ignição (%massa, 110-1100°C)	0,9	0,1
1) Magnesita Refratários S. A., Brasil.		

2) Diversas alíquotas da mesma suspensão foram colocadas em porta-amostras individuais (Figura 1) e mantidas nas mesmas temperaturas constantes do caso anterior ($30-70 \pm 2^\circ\text{C}$). Em intervalos de 24 h, alíquotas foram retiradas, secas a 200°C por 24 h (M_{Seca} , g). Em seguida foram calcinadas a 900°C por 5 h e novamente pesadas (M_{Calc}).

O grau de hidroxilação (W_{H-EXP} , %massa) para cada combinação de tipo de MgO, tempo e temperatura foi calculado utilizando-se a Equação 1;

$$W_{H-EXP}(\%massa) = 100\% \times (M_{Seca} - M_{Calc}) / M_{Calc} \quad (1)$$

Utilizou-se como parâmetro de referência o grau de hidroxilação teórico ($W_{H-Teórico}$) que consideram que a reação de hidroxilação-desidroxilação ocorreu estequiometricamente (M_{Seca} = massa molecular do $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 58,4$

g/mol; M_{Calc} = massa molecular do MgO = 40,3 g/mol) sendo $W_{\text{H-Teórico}}=44,67\%$. A densidade das amostras secas após o teste de hidroxilação foi medida por meio de picnometria de Hélio (Ultrapyc, Quantachrome Instruments, EUA).

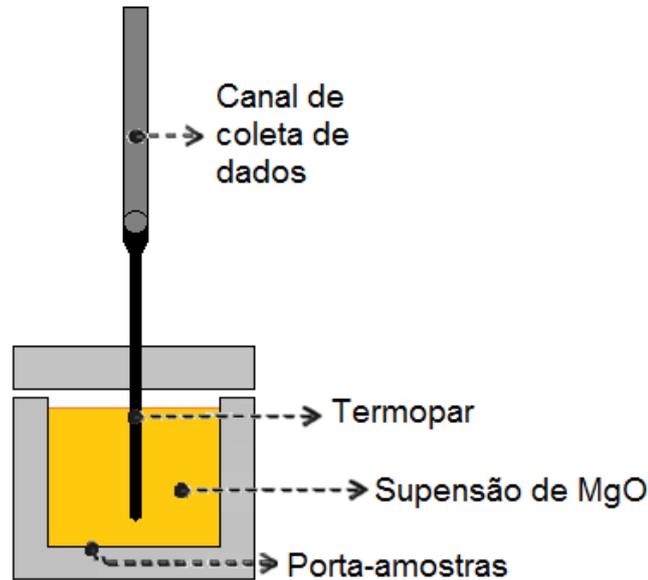


Figura 1: Aparato utilizado para acompanhar a evolução de calor durante a reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra as imagens de MEV das matérias-primas magnésia cáustica (a) e sinter (b). Antes do processo de hidroxilação, verifica-se que a partícula de cáustica tem uma superfície mais cheia de imperfeições que a partícula do sinter, associada à grande diferença de área superficial das duas partículas (Tabela 1). Essa diferença de microestrutura está associada ao modo de produção dessas partículas. Embora ambas sejam oriundas da calcinação da Magnesita (MgCO_3), o sinter é aquecido a maiores temperaturas ($\sim 1500^\circ\text{C}$), de modo que sua estrutura possui poucas imperfeições. A magnésia cáustica, por outro lado, é preparada em temperaturas da ordem de 900°C e, devido a isso, parte da estrutura de transição rica em defeitos gerada após a descarbonatação ainda se mantém.

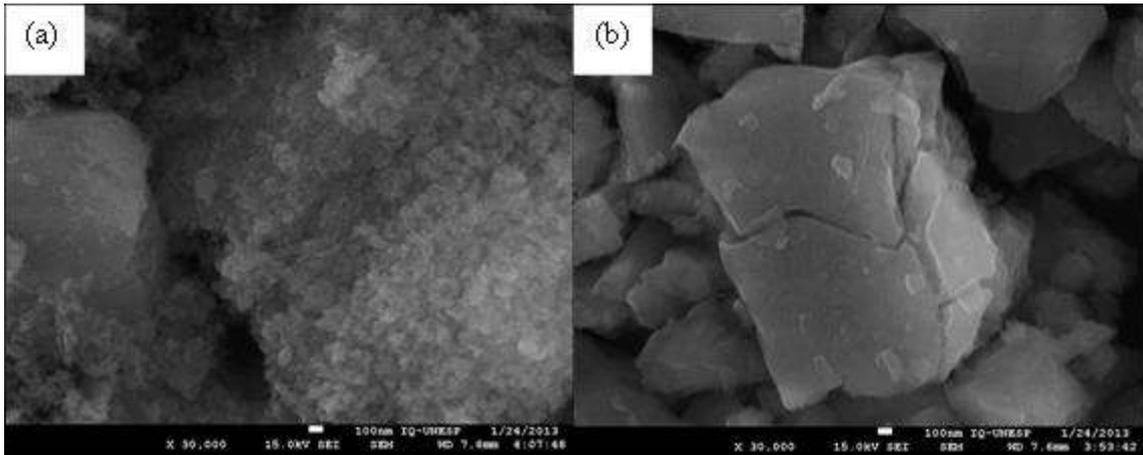


Figura 2. Imagem de MEV das fontes de MgO a) cáustica e b) sinter antes da hidroxilação.

Na Figura 3, tem-se o comparativo do W_H com a densidade real para diferentes temperaturas nominais das amostras de magnésia caustica e sinter.

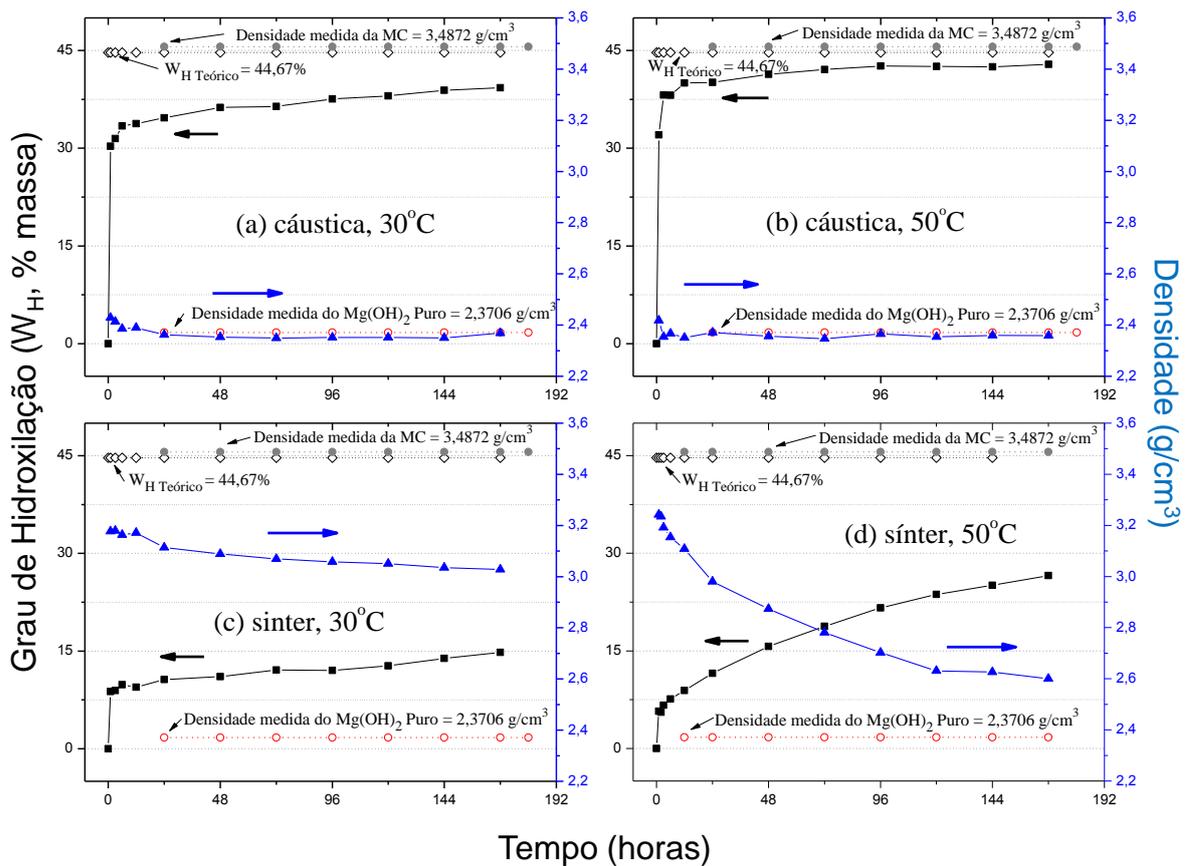


Figura 3. Grau de hidroxilação e densidade do MgO em diferentes temperaturas nominais. Cáustica 30°C (a), Cáustica 50°C (b), Sinter 30°C (c) e Sinter 50°C (d).

Nota-se, na Figura 3 (c) e (d), que houve grandes variações no W_H e na densidade para o sínter testado em diferentes temperaturas. Entretanto, para a magnésia caustica, a variação foi muito rápida nos primeiros minutos do teste. Este resultado é coerente com os dados da Tabela 1 e Figura 1 onde se observa a caustica tem uma superfície mais irregular que a do sínter, facilitando a reação. Comparando-se os resultados da Figura 4, observa-se que uma consequência da rápida reação da cáustica foi o aumento da temperatura da amostra em relação à temperatura nominal do reator. Os parâmetros (T_{MAX}) e (TT_{MAX}) dos gráficos (c) e (d) da Figura 4 deixam bem definidas as principais diferenças entre as reações de hidroxilação do sínter e da cáustica. Enquanto, a temperatura máxima obtida da reação da cáustica aumenta rapidamente a partir de 30°C e se estabiliza a 50°C, a temperatura da reação do sínter apenas mantém a temperatura nominal (externa), com pequenas variações acima de 60°C.

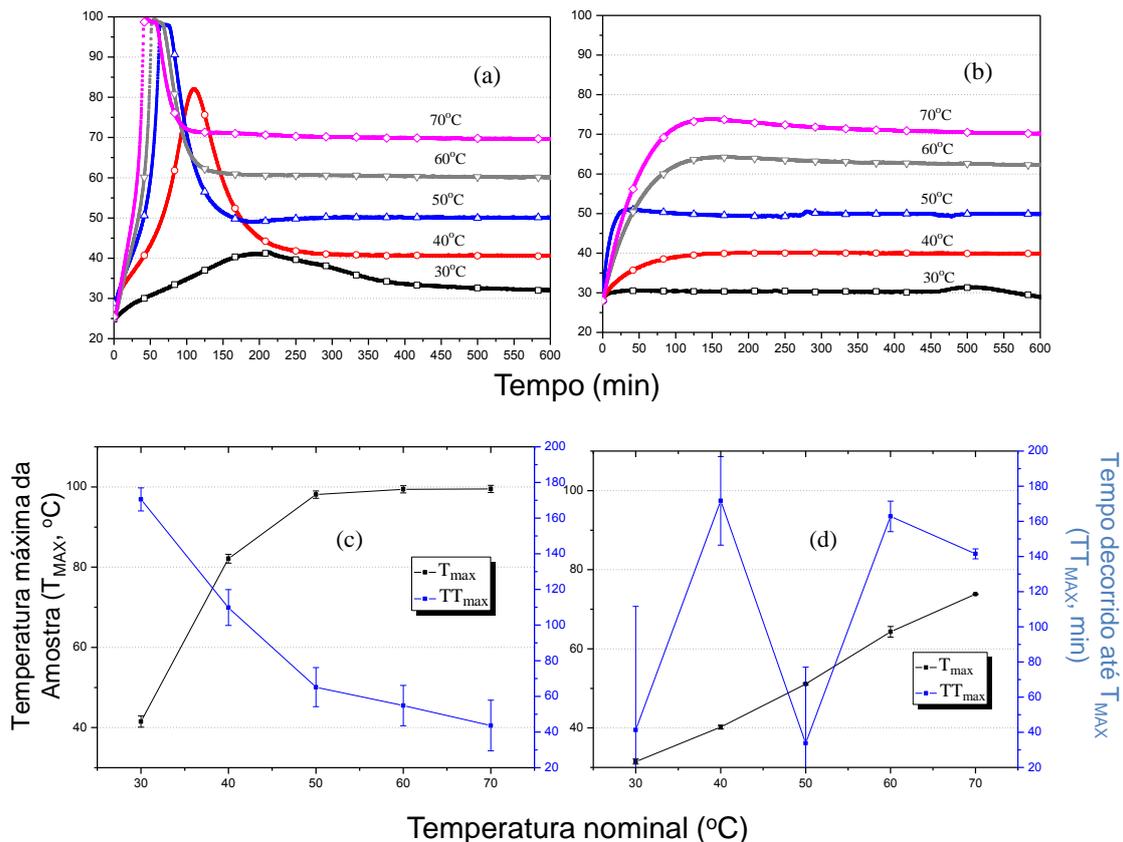


Figura 4. Temperatura da amostra de MgO com diferentes temperaturas nominais para a Cáustica (a) e para o Sínter (b). Parâmetros T_{MAX} e TT_{MAX} para Cáustica (c) e para o Sínter (d).

Além disto, pode-se observar também que o aumento da temperatura nominal da cáustica implica necessariamente em um tempo menor para que o máximo de temperatura seja atingido. Foi observado também que a temperatura ambiente, no momento da preparação das soluções de síter, influenciou de modo muito intenso o TT_{MAX} da reação de hidroxilação do síter, causando uma grande variação observada na Figura 4 (d). É importante acrescentar que os reatores utilizados não eram completamente estanques e, devido a isso, parte do vapor de água formado escapou do sistema. Esse efeito pode gerar alterações ainda mais significativas na reação de hidroxilação caso um sistema hermético e hidrotermal seja utilizado. Nesse caso, temperaturas maiores que 100°C podem ser observadas. Esse ponto encontra-se em estudo no grupo dos autores.

CONCLUSÕES

As medidas de densidade e de W_H mostraram bastante coerência entre si podendo ser utilizadas como técnica complementar para analisar até que ponto o MgO transformou em $Mg(OH)_2$. Em relação à cinética da reação os resultados obtidos mostraram que para a cáustica a reação é capaz de se auto sustentar, pois gera calor a partir de temperaturas iniciais da ordem da temperatura ambiente (25°C), e que o acréscimo de temperatura e tempo aumentam o W_H do MgO. Acima de 50°C e para períodos maiores de que 1 dia não foram observados ganho de eficiência na reação, tal como, foi verificado uma eficiência máxima de 90% na reação de hidroxilação de MgO para a amostra submetida a 50°C por período de 1 dia. Para o síter, foi observado que o W_H do MgO esteve intrinsecamente relacionado com a temperatura nominal do reator e o tempo de reação da amostra, isto é, o W_H só aumentou quando houve um aumento da temperatura ou um aumento no tempo de reação.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (2010/19274-5), CNPq (306036/2011-8;470981/2011-3); CAPES pela bolsa, Pró-Reitoria de Pesquisa da USP pelo apoio ao estudo e à Magnesita Refratários S.A. pelas matérias primas gentilmente cedidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Hornsby P R. The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers. *Fire and Materials*. 1994; 18 (5): 269-276.
- 2 – Nishikawa A. Technology of monolithic refractories. Technical Report. 1984; 33, (7) 98-101.
- 3 – Layden G K, Brindley G W. Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1963; 46 (11): 518-522.
- 4 – Kitamura K, Onizuka K, Tanaka K. Hydration characteristics of magnesia. *Taikabutsu Overseas*. 1995; 16 (3): 3-11.
- 5 – Kaneyasu A, Yamamoto S, Yoshida A. Magnesia raw materials with improved hydration resistance. *Taikabutsu Overseas*. 1996; 17 (2): 21-26.
- 6 – Rocha S D F, Mansur M B, Ciminelli V S T, Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration, *J Chem Technol Biotechnol* 79 (2004) 816–821.
- 7 – Brandão P R G, Gonçalves G E, Morato A G. Mechanisms of Hydration/Carbonation of Magnesia Sinters – Part III. *Refractories Applic. News*. 2003; 8 (6): 23-26.
- 8 – Janowski K R, Rossi R C. Mechanical Degradation of MgO by Water Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* 1968; 51 (8): 453-455.
- 9 – Wogelius R A, Refson K, Fraser D G, Grime G W, Goff J P. Periclase surface hydroxylation during dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995; 59 (9): 1875-1881.

10 – Birchal V S S, Rocha S D F, Ciminelli V S T. The effect of magnesia calcination conditions on magnesia hydration. *Minerals Eng.* 2000; 13 (14): 1629-1633.

11 – Anderson P J, Horlock R F, Oliver J F. Interaction of Water with the Magnesium Oxide Surface. *Trans. Faraday Soc.* 1965; 61: 2754-2762.

12 – Birchal V S, Rocha S D F, Mansur M B, Ciminelli V S T. A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia. *Can. J. Chem. Eng.* 2001; 79 (4): 507-511.

13 – Amaral L F, Salomão R, Frollini E, Pandolfelli V C. Efeito do íon comum na reação de hidratação do MgO. *Cerâmica.* 2008; 54: 49-54.

EXTERNAL VARIABLES AFFECT MgO HYDROXYLATION BEHAVIOR – PART I: THE EXOTHERMY OF REACTION

ABSTRACT

The hydroxylation reaction of MgO and its mechanisms are described by several papers in the literature due to its technological importance, to avoid it (refractory magnesia) and also to speed it up (repair of contaminated soil). Tests hydroxylation (especially in aqueous suspensions) are used in these studies to evaluate variables such as particle size, surface area and additives. The influence that external variables (such as temperature and humidity of the reaction medium), however, has not been fully investigated. In the first part of this study evaluated the difficulties of temperature control during testing hydroxylation of aqueous suspensions of MgO due to the exothermic reaction. In this second part, we studied the impact of the volume of the samples tested and the concentration of solids in the suspensions, by temperature measurements in situ and thermogravimetry. It was found that these variables can significantly enhance the effect of the exotherm and generate gradients hydroxylation.

Key-words: Magnesium oxide, magnesium hydroxide, hydroxylation, exotherm.