

IMPACTO DE VARIÁVEIS EXTERNAS EM TESTES DE HIDROXILAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) – PARTE II: VOLUME DAS AMOSTRAS E CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS

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

A reação de hidroxilação do MgO e seus mecanismos são descritos por diversos trabalhos na literatura devido a seu interesse tecnológico, tanto para evita-la (refratários magnesianos) como para acelerá-la (correção de solos contaminados). Testes de hidroxilação (principalmente em suspensões aquosas) são utilizados nesses estudos para avaliar variáveis como tamanho de partícula, área superficial e aditivos. A influencia que variáveis externas (como as condições de temperatura e umidade do meio reacional), no entanto, ainda não foi completamente investigada. Na primeira parte deste trabalho, foram avaliadas as dificuldades de controle de temperatura durante os testes de hidroxilação de suspensões aquosas de MgO devido à exotermia da reação. Nesta segunda parte, foram estudados os impactos do volume das amostras testadas e da concentração de sólidos nas suspensões, por meio de medidas de temperatura in situ e termogravimetria. Verificou-se que essas variáveis podem acentuar consideravelmente os efeitos da exotermia e gerar gradientes de hidroxilação.

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

INTRODUÇÃO

Os concretos refratários contendo óxido de magnésio ou magnésia destacam-se devido a uma série de vantagens como elevada refratariedade e boa resistência ao ataque por escórias básicas. Em combinação com óxido de alumínio (Al_2O_3), pode levar à formação de espinélio ($MgAl_2O_4$), que possui boa resistência ao choque térmico, além de custo competitivo. Estas vantagens técnicas aliadas aos aspectos econômicos tornaram-se a motivação de muitos estudos na área de refratários.

Apesar de todas essas vantagens, o uso de MgO em concretos refratários tem se limitado devido aos problemas relacionados principalmente com a sua elevada tendência a se hidroxilar.⁽¹⁾ A reação de hidroxilação do óxido de magnésio (MgO) pode ser considerada desvantajosa para os concretos refratários, entretanto, é muito vantajosa quando na produção de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) para utilização como agente anti-chama em compósitos poliméricos⁽²⁾ e como corretor de pH para solos e águas poluídas, a reação de hidroxilação deve ocorrer de forma eficiente e rápida.

Há dois mecanismos principais na literatura para a hidroxilação da magnésia. O primeiro mecanismo observado 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.⁽³⁾ O segundo mecanismo observado em menores temperaturas (abaixo de 90°C) e baseado em um mecanismo de adsorção/precipitação⁽⁴⁾ em estudos voltados ao melhor controle da reação de hidratação para a utilização do Mg(OH)₂ como aditivo anti-chama em materiais poliméricos. Os autores^(1,3,5,6,7) 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 tensionamento 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 o intuito de se verificar as variáveis externas que influenciam a cinética da reação de hidroxilação do MgO, na primeira parte deste estudo (aceita para publicação nestes mesmos Anais Eletrônico, Referência 8), suspensões aquosas de magnésia cáustica ou sinter de magnésia foram avaliadas em relação ao efeito do tempo e da temperatura nominal do meio reacional na temperatura interna e na cinética da reação de hidroxilação⁽⁸⁾. Verificou-se, a partir deste estudo, que o

próprio volume e a concentração de sólido das das amostras poderia afetar a dissipação de calor gerada pela exotermia da reação, atuando de modo autocatalítico. Devido a isso, no presente trabalho foi realizada uma nova série de estudos para avaliar 1) o impacto do volume das amostras e 2) sua concentração de sólidos nesse efeito autocatalítico da hidroxilação do MgO a fim de se propor testes mais confiáveis para caracterizar essa reação^(7,9-13).

MATERIAIS E METODOS

Foram testados dois tipos de MgO, sínter (S) ou magnésia cáustica (MC), cujas características são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Características das matérias primas utilizadas.

| Características | Fontes de MgO | |
|--|-----------------------|---------------------|
| | ¹ Cáustica | ¹ 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. | | |

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

1) Duas alíquotas de suspensão foram colocadas em porta-amostras cilíndricos (Figura 1). Em um conjunto de experimentos, variou-se o volume dos porta-amostras de 45 cm³ (39 X 39 mm) até 382,5 cm³ (78 × 78 mm), sendo estas mantidas em temperatura constante (30-50 ± 2°C) por até 24 h. Em outro, variou-se a

concentração de sólidos nas suspensões de 36 %massa até 69 %massa, mantendo-se as dimensões do porta-amostras constantes em 45 cm³, a temperatura em 50°C ± 2°C, o intervalo em 24 h e a matéria prima (cáustica). Durante esse período a temperatura das suspensões no interior dos porta-amostras foi registrada continuamente a cada 10 segundos. Esses resultados são mostrados na forma de curvas de temperatura da suspensão versus tempo de reação e são analisados utilizando-se dois parâmetros: a) a temperatura máxima atingida durante o teste (T_{MAX}) que fornece um 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).⁽¹⁴⁾

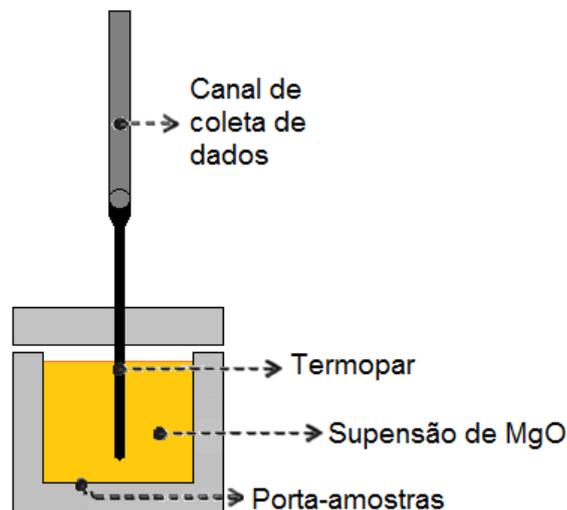


Figura 1: Aparato utilizado para acompanhar a evolução de calor durante a reação.

2) Nas mesmas condições descritas em (1), as mesmas suspensões foram colocadas em portas-amostras individuais (Figura 1). Em intervalos de 24 h, alíquotas foram retiradas, secas a 200°C por 24 h (M_{Seca} , g), sendo em seguida, 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 A;

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

Utilizou-se como parâmetro de referência o grau de hidroxilação teórico ($W_{H\text{-Teórico}}=44,67\%$) que considera que a reação de hidroxilação-desidroxilação ocorreu estequiometricamente ($M_{\text{Seca}} =$ massa molecular do $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 58,4 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Calc}} =$ massa molecular do $\text{MgO} = 40,3 \text{ g/mol}$). A densidade das amostras secas após o teste de hidroxilação foi medida por meio de picnometria de Hélio (Ultrapyc, Quantachrome Instruments, EUA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o W_H para diferentes volumes das amostras em duas temperaturas nominais distintas (30°C e 50°C).

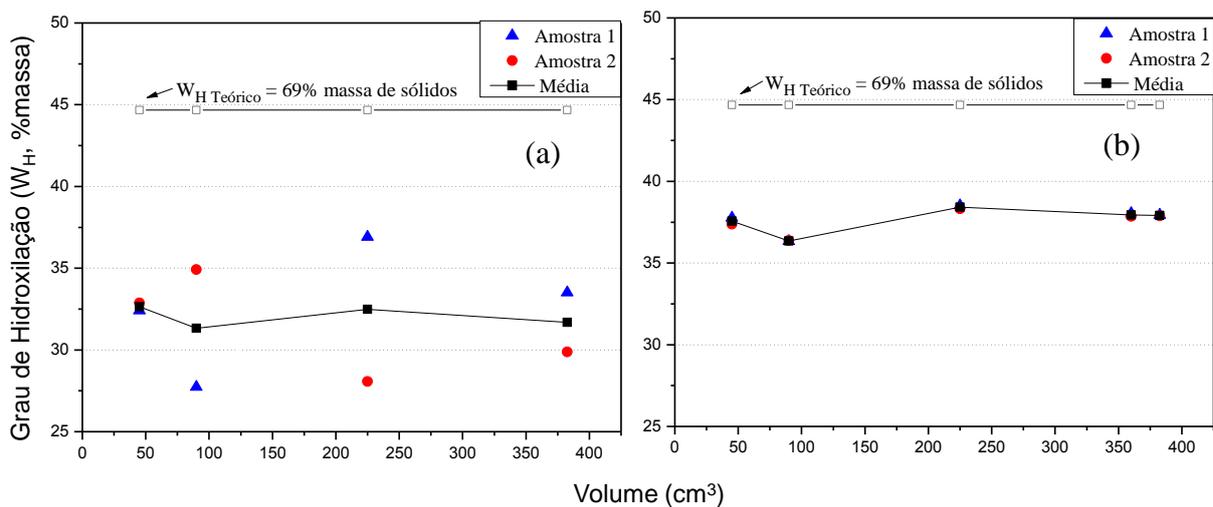


Figura 2. Grau de hidroxilação do MgO (cáustica) em diferentes volumes com uma temperatura nominal de 30°C (a) e de 50°C (b).

Observa-se na Figura 2 que o aumento da temperatura dos testes (de 30°C para 50°C) causou maiores variações nos valores médios de W_H que a variação do volume das amostras. No entanto, para a menor temperatura de ensaio (30°C , Figura 2a), houve uma maior dispersão dos valores de W_H para um mesmo volume. A explicação para este resultado encontra-se na Figura 3a onde se observa que a temperatura da amostra foi fortemente influenciada pelo volume da amostra: quanto maior seu volume, maior a variação de temperatura em relação ao valor nominal. Já a 50°C (Figura 2b e 3b), observa-se uma maior reprodutibilidade em termos de valor máximo de temperatura atingido e tempo para atingi-la.

Em relação ao efeito do aumento da concentração de sólidos da suspensão, verificou-se que o grau de hidroxilação de ambas as matérias-primas tende a diminuir (Figura 4), apesar do maior exotermia das reações (Figura 5). Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que, quanto maior a exotermia da reação, maior a possibilidade de evaporação de água das suspensões durante o teste. Esse aspecto é particularmente importante para a amostra com fração de sólidos de 69%, onde a proporção água/MgO é estequiométrica para a reação. Devido a isso, qualquer quantidade de água que evapore fará diferença no processo de hidroxilação do MgO, reduzindo seu rendimento.

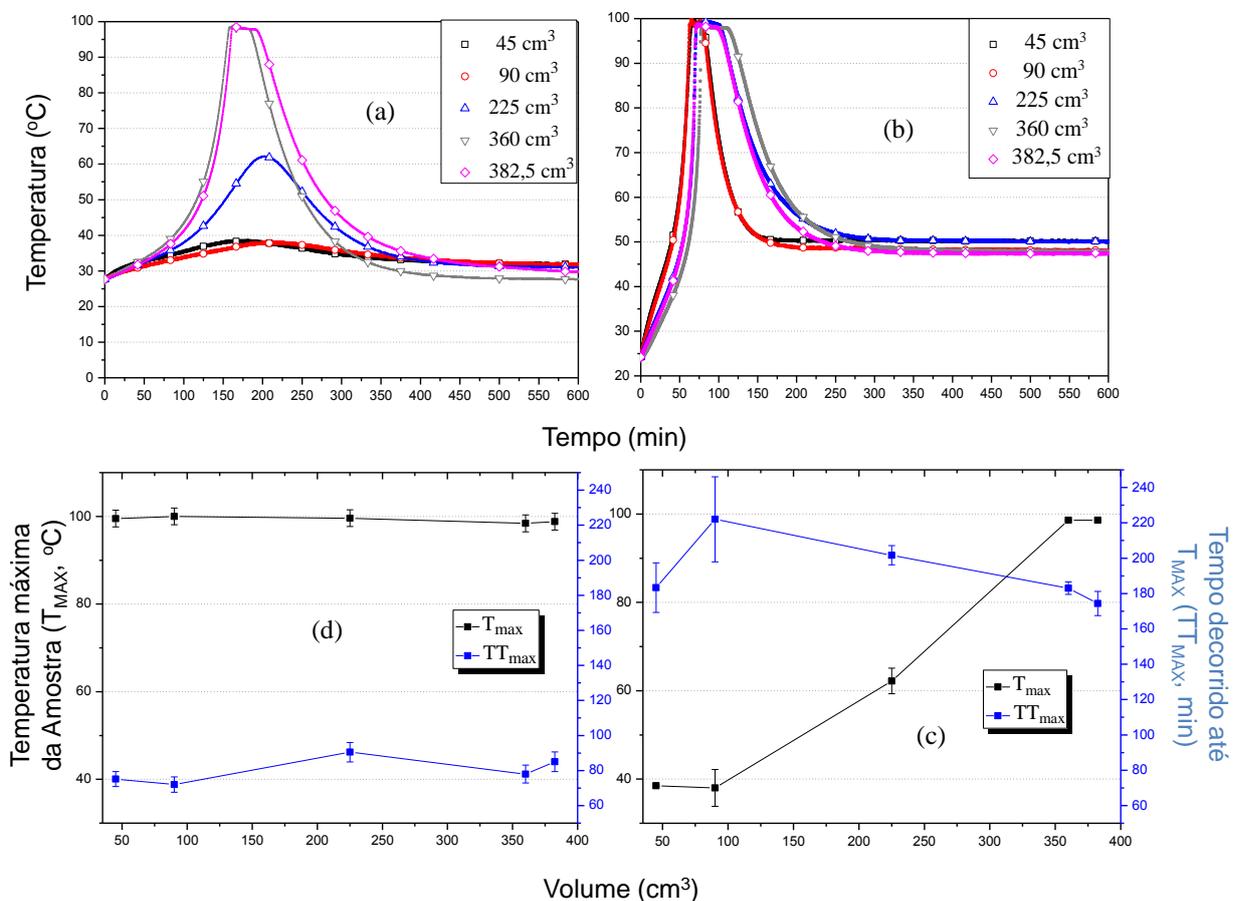


Figura 3. Temperatura da amostra de MgO (cáustica) em diferentes volumes com uma temperatura nominal de 30°C (a) e de 50°C (b). Parâmetros T_{MAX} e TT_{MAX} em diferentes volumes com uma temperatura nominal de 30°C (c) e de 50°C (d)

A partir da Figura 5 (a), também pode-se observar que a T_{MAX} é maior para as maiores frações de massa de sólidos e o TT_{MAX} é mais longo para as concentrações mais diluídas das suspensões. Isto indica que a reação de hidroxilação é mais intensa na proporção estequiométrica, porém mais rápida, resultando em uma

menor efetividade no W_H . Quando se analisa as suspensões mais diluídas, observa-se que as T_{MAX} são bem menores, para a cáustica, e pouco menores, para o sinter, contudo a reação mostrou-se mais eficiente. Esse efeito pode ser atribuído ao fato de a água em excesso absorver o calor gerado pela reação, mantendo a temperatura elevada por mais tempo.

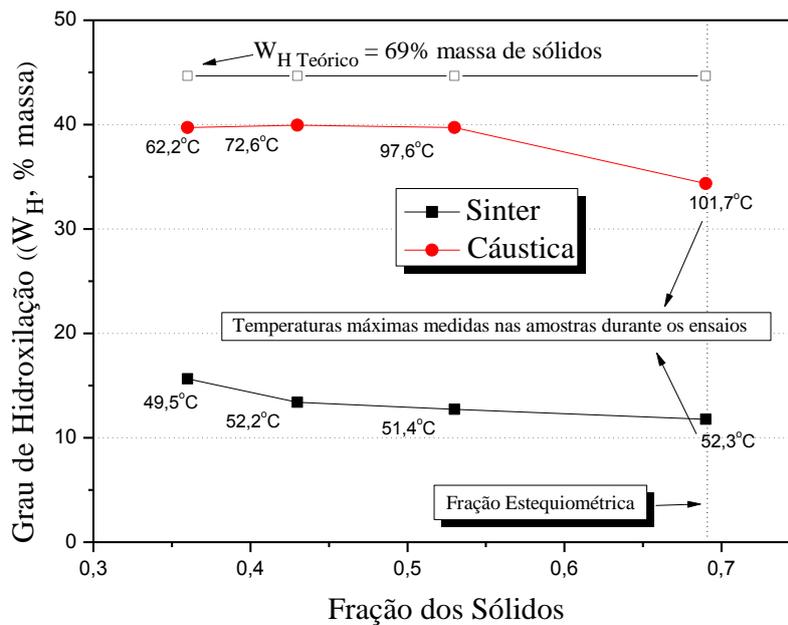


Figura 4. Grau de hidroxilação do MgO para suspensões com diferentes frações de sólidos com as matérias-primas cáustica e sinter.

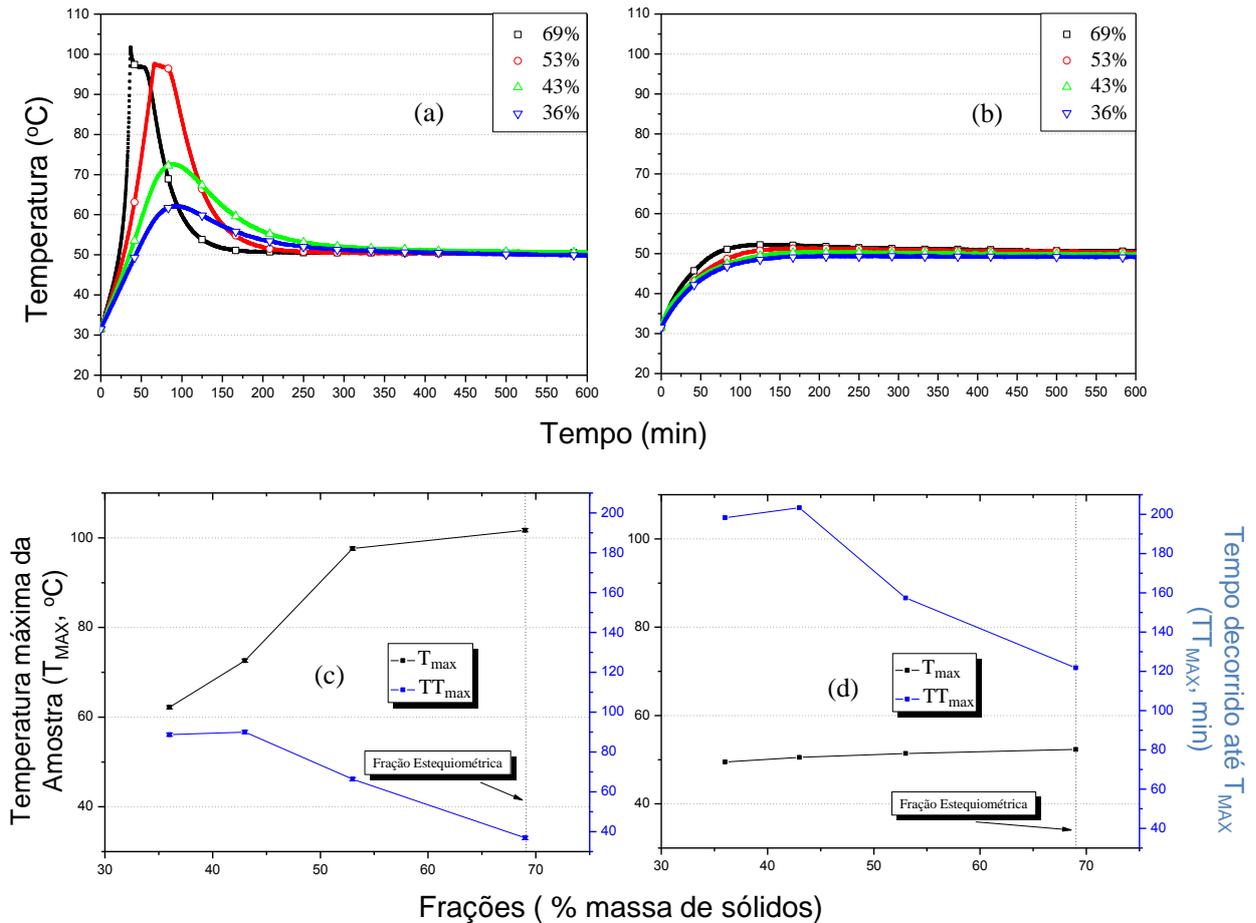


Figura 5. Temperatura da amostra de MgO mantendo fixo a temperatura nominal de 50°C, volume de 45 cm³ e o período de 1 dia, mas em diferentes frações de sólidos com as matérias-primas cáustica (a) e sinter (b).

CONCLUSÕES

Verificou-se que pequenas variações no volume e na proporção dos reagentes podem influenciar na reação de hidroxilação do MgO, sendo, portanto de grande importância padronizar as condições experimentais dos testes. Em relação à variação do volume das amostras, observou-se que maiores volumes tendem a apresentar uma maior velocidade da reação para a temperatura nominal de 30°C e pelo contrário na temperatura nominal de 50°C a velocidade da reação diminui. Nestes dois casos não se observou um aumento significativo nos valores de grau de hidroxilação, porém a reprodutibilidade dos resultados dos testes diminui. Os resultados da variação das frações mostraram que a água em excesso (em relação à proporção estequiométrica) não afeta significativamente o grau de hidroxilação, porém atua de forma favorável ajudando a manter a temperatura no interior da reação mais próxima do valor nominal.

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 – NISHIKAWA, A. . Technology of monolithic refractories. Technical Report, v. 33, n. 7, p. 98-101, 1984.
- 2 – HORNSBY P.R. . The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers. Fire and Materials, v. 18, n. 5, p. 269-276, 1994.
- 3 – KITAMURA, K.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. . Hydration characteristics of magnesia. Taikabutsu Overseas, v. 16, n. 3, p. 3-11, 1995.
- 4 – ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. . Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. Journal Chemical Technology Biotechnology, v. 79, p. 816-821, 2004.
- 5 – LAYDEN, G. K.; BRINDLEY, G. W. . Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide. Journal American Ceramic Society, v. 46, n. 11, p. 518-522, 1963.
- 6 – KANEYASU, A.; YAMAMOTO, S.; YOSHIDA, A. . Magnesia raw materials with improved hydration resistance. Taikabutsu Overseas, v. 17, n. 2, p. 21-26, 1996.
- 7 – BRANDÃO, P. R. G.; GONÇALVES, G. E.; MORATO, A. G. . Mechanisms of Hydration/Carbonation of Magnesia Sinters – Part III. Refractories Applications News, v. 8, n. 6, p. 23-26, 2003.
- 8 – ARRUDA, C. C.; SALOMÃO, R. . Impacto de variáveis externas em testes d hidroxilação de oxido de magnésio (MgO) – Parte I: Exotermia da Reação. In. : 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal, RN, 2013. Anais

- 9 – BIRCHAL, V. S.; ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. . A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia. Canadian Journal Chemical Engineering, v. 79, n. 4, p. 507-511, 2001.
- 10 – JANOWSKI, K. R.; ROSSI, R. C. . Mechanical Degradation of MgO by Water Vapor. Journal American Ceramic Society, v. 51, n. 8, p. 453-455, 1968.
- 11 – 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.
- 12 – BIRCHAL, V. S. S.; ROCHA, S. D. F.; CIMINELLI, V. S. T. . The effect of magnesia calcination conditions on magnesia hydration. Minerals Engineering, v. 13, n. 14, p. 1629-1633, 2000.
- 13 – ANDERSON, P. J.; HORLOCK, R. F.; OLIVER, J. F. . Interaction of Water with the Magnesium Oxide Surface. Transactions of the Faraday Society, v. 61, p. 2754-2762, 1965.
- 14 – AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. . Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. Cerâmica, v. 53, p. 368-372, 2007.

EXTERNAL VARIABLES AFFECT MgO HYDROXYLATION BEHAVIOR – PART II:
SIZE AND SOLIDS CONCENTRATION OF SAMPLE

ABSTRACT

The hydroxylation reaction of MgO and its mechanisms are described by several papers in the literature due to its technological importance, both to avoid it (refractory magnesia) and how to speed it up (repair of contaminated soil). Hydroxylation tests (especially in aqueous suspensions) are used in these studies to evaluate the impact of variables like particle size, surface area and additives. The influence that external variables (such as temperature and solid load of the reaction medium), however, have not been fully investigated. In the first part of this study, the effects of the heat generation caused by this exothermic reaction over the hydroxylation degree were evaluated monitoring the inner temperature of the

samples during the test and by thermogravimetry. In this second part, the impact of the volume of the samples and their solid load on this reaction was evaluated and, as in the first case, it was found out that their influence on the final results are huge.

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