

ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DA MAGNÉSIA CÁUSTICA NA PRESENÇA DO ÍON ACETATO

A. M. Santos^{1,2}, A. E. M. Paiva², R. Salomão³, V. C. Pandolfelli¹

- 1) Depto. Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luís, km 235 São Carlos, SP
- 2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão
Av. Getúlio Vargas 04, Monte Castelo, São Luís, MA
- 3) Depto. Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos
Av. Trabalhador São-carlense 400 São Carlos, SP

anamaria@ifma.edu.br ou vicpando@power.ufscar.br

RESUMO

A utilização do óxido de magnésio (MgO) em concretos refratários tem sido objeto de diversas pesquisas pela sua elevada refratariedade, resistência à corrosão por escórias alcalinas fundidas e custos competitivos. Entretanto, a sua utilização em concretos refratários é limitada pela considerável expansão volumétrica que ocorre na formação da brucita (Mg(OH)₂) durante a reação de hidratação do MgO. Neste trabalho, foi realizado um estudo usando o acetato de magnésio e o ácido acético na presença do MgO cáustico, para avaliar os efeitos deletérios da hidratação da magnésia na presença do íon acetato. O efeito do íon acetato na reação de hidratação foi estudado por termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, potencial zeta, condutividade iônica e difração de raios X. Verificou-se que tanto o ácido acético quanto o acetato de magnésio produziram mais Mg(OH)₂ com menor formação de trincas quando foram adicionados ao MgO na concentração de 0,7 %-p.

Palavras-chave: *óxido de magnésio, hidratação, íon acetato, concretos refratários.*

INTRODUÇÃO

A extração da magnésia cáustica a partir da magnesita passa por um processo de calcinação a baixas temperaturas (800 a 1000 °C). Devido a esse tratamento térmico, o material obtido é bastante reativo com alta área superficial e com densidade elevada devido à densificação que ocorre durante o processo de eliminação do CO₂.

A magnésia é uma importante matéria-prima para a indústria de materiais refratários devido à combinação da elevada refratariedade e a resistência à corrosão

por escórias alcalinas. Entretanto, devido a elevada reatividade do MgO cáustico, quando este entra em contato com a água (líquida ou vapor), rapidamente se hidrata, gerando o hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) ou brucita. Esta reação gera uma expansão volumétrica devido à diferença de densidade das fases, quando passa da forma cristalina CFC (óxido, densidade $3,5 \text{ g/cm}^3$) para a forma HC (hidróxido, densidade $2,4 \text{ g/cm}^3$)⁽¹⁻⁴⁾. Se aplicado em concreto refratário, este por apresentar baixa porosidade, ou seja, elevada densidade à verde, fica com sua estrutura tensionada, podendo gerar trincas e até a desintegração do material⁽⁵⁾. O uso do acetato de magnésio e ácido acético em suspensão de MgO pode influenciar a hidratação da magnésia por meio da complexação do íon acetato e da dissolução do MgO favorecendo a geração do $Mg(OH)_2$. Portanto, partindo do propósito que haja expansão na matriz do concreto, o material estudado pode ser aplicado em concretos refratários sem promover trincas, desde que a estrutura do material possua um volume de poros o suficiente para absorver toda a expansão.

Portanto, neste trabalho foi realizado um estudo usando o acetato de magnésio e o ácido acético em suspensão de MgO cáustico para avaliar os efeitos deletérios da hidratação da magnésia cáustica na presença do íon acetato. Para essa avaliação utilizou-se a termogravimetria, a calorimetria exploratória diferencial, a condutividade iônica, o Potencial zeta, a microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar o efeito do íon acetato na hidratação do óxido de magnésio foi utilizada a magnésia cáustica QMAG 200AR (Magnesita Refratários S.A., Brasil), (Tabela 1) com adição de acetato de magnésio, $Mg(CH_3COO)_2$ (Vetec, Brasil) e ácido acético, CH_3COOH (Synth, Brasil).

As suspensões (67,33 %-peso de sólido) de sinter de MgO foram preparadas em duas etapas. 1) Inicialmente, dissolveu-se os aditivos, $Mg(CH_3COO)_2$ e CH_3COOH até 0,7 %-peso em relação à massa de MgO seco e em água deionizada previamente resfriada a 10°C . 2) Em seguida, acrescentou-se o MgO à essa solução em um misturador mecânico (Ética Equipamentos Científicos S.A.), com rotação equivalente a 75% da potência máxima do equipamento, durante 2 min.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas e composição da magnésia cáustica

Fonte de MgO	MC	
Propriedades físico-químicas	Área Superficial (m ² /g)	24,57
	Diâmetro médio (D ₅₀ , µm)	16,58
	Densidade (ρ, g/cm ³)	3,38
Composição (%-p)	MgO	98,38
	CaO	0,88
	SiO ₂	0,17
	Al ₂ O ₃	0,05
	Fe ₂ O ₃	0,42
	MnO	0,10
	CaO/SiO ₂	5,18

Para o ensaio de hidratação, as suspensões de MgO foram colocadas em moldes poliméricos inertes, e mantidos em uma câmara climática (Vötsch 2020), por 24 horas, a 50°C, e umidade relativa de 80%. Após a hidratação, as amostras foram secas em forno mufla a 200°C por 5 horas para a retirada da água livre. Em seguida, foram pesadas (M_i) e tratadas termicamente em um forno mufla a 800°C por 5 horas e pesadas (M_f) novamente. Assim, a diferença de massa entre as duas medidas indicou a quantidade de água liberada devido à desidratação da brucita e, conseqüentemente, o teor de MgO inicial que se hidratou. Essa diferença foi transformada no parâmetro grau de hidratação (GH) utilizando-se a Eq. (A). A constante 0,45 inserida na equação (A) corresponde à estequiometria da reação e transforma a quantidade percentual de água perdida por quantidade percentual de magnésia reagida.

$$GH = 100 \times (M_i - M_f) / (0,45M_i) \quad (A)$$

Para a análise termogravimétrica (TG e DTG) foram utilizadas as amostras após o período de hidratação, na forma de pó. As curvas foram obtidas em um analisador térmico simultâneo (NETZSCH STA 449F3), taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar sintético (N₂ = 80% e O₂ = 20%, vazão de 50 mL.min⁻¹) e temperatura da ambiente até 800 °C. A perda de massa referente a decomposição de material e resíduo formado foi calculada nas temperaturas de decomposição dos materiais.

A evolução da morfologia do MgO na presença de água e de Mg(CH₃COO)₂ e CH₃COOH em suspensão aquosa foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) - FEI Magellan 400L operando com 20 kV em modo elétrons secundários. As fases cristalinas foram identificadas utilizando a técnica de difração de

raios X, em um equipamento da Brucker (DO Focus, Alemanha) com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 15406$), filtro de Ni, temperatura ambiente, voltagem de 40 kV e emissão de corrente de 40 mA.

A estabilidade das suspensões foi avaliada utilizando as curvas de Potencial Zeta e condutividade iônica (Mg^{2+} ou OH^- na suspensão) em um aparelho de Potencial Zeta (Matec Applied Sciences, modelo Zeta-APS, USA), cuja faixa de frequência da medição é de 2 a 100 MHz e condutividade de 1 a 100.000 $\mu\text{Siemen/cm}$. Os resultados foram apresentados na forma de curvas de Potencial Zeta e condutividade versus tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os resultados de grau de hidratação do MgO cáustico hidratado por 24 horas, na presença de acetato de magnésio e ácido acético.

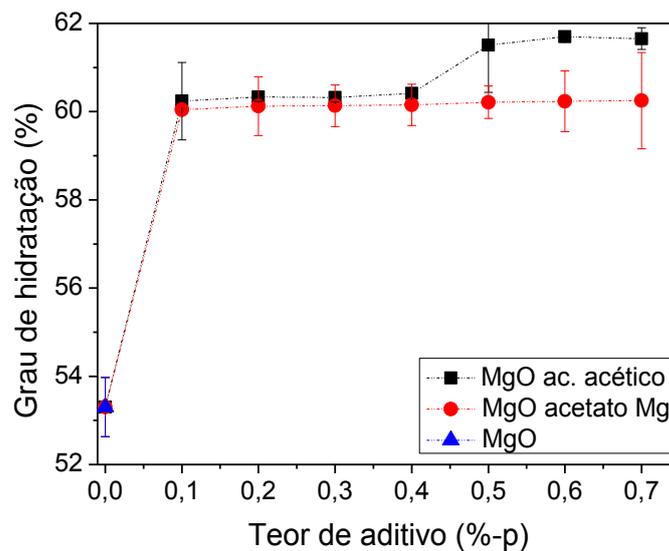
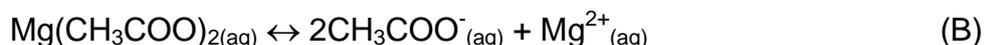


Figura 1. Grau de hidratação do MgO na presença de acetato de magnésio e ácido acético.

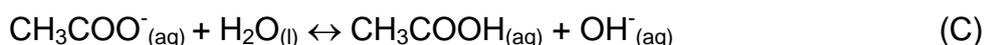
Com esses resultados foi observado que a partir de 0,1 %-p do teor de aditivo, tanto o acetato de magnésio quanto o ácido acético acelerou a hidratação do MgO. Para os dois aditivos observou-se que entre 0,1 %-p e 0,4 %-p, praticamente não foi verificado aumento significativo da formação da brucita. Entretanto, o efeito de formação da brucita foi mais pronunciado para o ácido acético, principalmente, na faixa de 0,5 %-p a 0,7 %-p. O aumento da hidratação da magnésia pode ser atribuído ao efeito do íon acetato ou ao próprio ataque do ácido acético formado na reação⁽⁶⁾. Esse efeito do acetato de magnésio e do ácido acético confere alteração da forma cristalina

e aumento da formação de agregados. Isto, possivelmente pode ser atribuído ao poder de complexação do acetato de magnésio, gerado durante o uso com acetato de magnésio ou com ácido acético. O mecanismo proposto para essa reação é o descrito nas seguintes etapas:

1) Dissociação do acetato de magnésio, conforme equação (B):

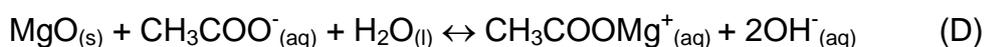


2) O íon $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ permanece em solução e o íon acetato se hidrolisa, conforme equação (C).



3) O íon acetato ($\text{H}_3\text{CCOO}^-_{(\text{aq})}$) remove prótons da molécula de água formando o ácido acético (ácido fraco) e gera íons hidroxilas hidratados, $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, que promove uma solução básica ($\text{pH} > 7$). Assim, a dissolução da magnésia pode ocorrer por dois caminhos:

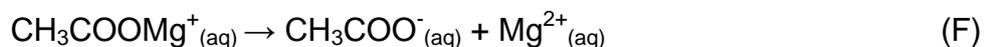
(i) Complexando com o íon acetato formado, conforme equação (D)



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



A dissociação dos complexos de magnésio e a precipitação da brucita na solução ocorrem devido à supersaturação, conforme indicado nas equações (F e G):



Como a fonte de magnésia utilizada é composta de materiais policristalinos, a sua hidratação ocorrerá primeiramente nos contornos de grão, uma vez que estas regiões apresentam menor energia livre⁽²⁾. A magnésia cáustica (MC) utilizada neste trabalho possui área superficial de 24,57 m²/g e tamanho médio de partícula (D₅₀) de 16,58 μm.

A Fig. 2 mostra as micrografias do MgO sem hidratação e após a hidratação com água e com o acetato de magnésio e ácido acético. Como a magnésia cáustica é

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

Conforme é mostrado nas Figuras 2c e 2d, percebe-se que tanto o acetato de magnésio quanto o ácido acético aceleram a hidratação da magnésia cáustica, influencia a morfologia e a distribuição das partículas de hidróxido formado.

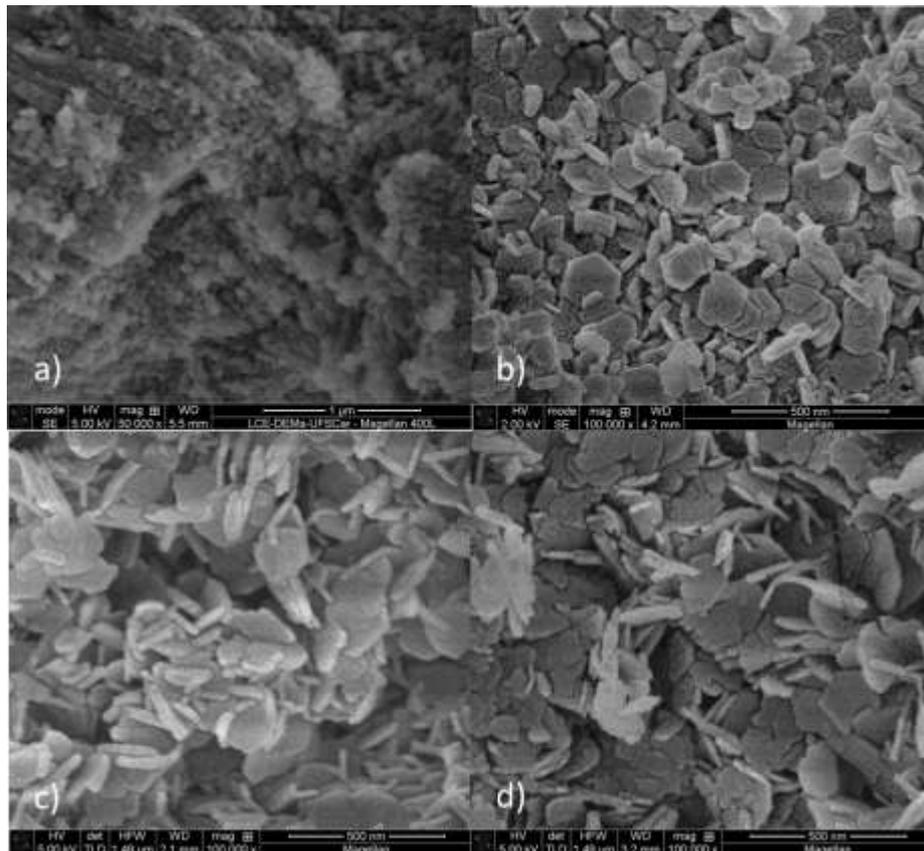


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura das partículas de: (a) MgO sem hidratar (b) MgO hidratado em água, (c) MgO após a hidratação com solução ,7%-p de acetato de magnésio e (d) MgO após a hidratação com 0,7%-p de ácido acético.

A Figura 3 mostra a evolução do aspecto físico do MgO cáustico hidratado sem e com adição de acetato de magnésio e ácido acético.

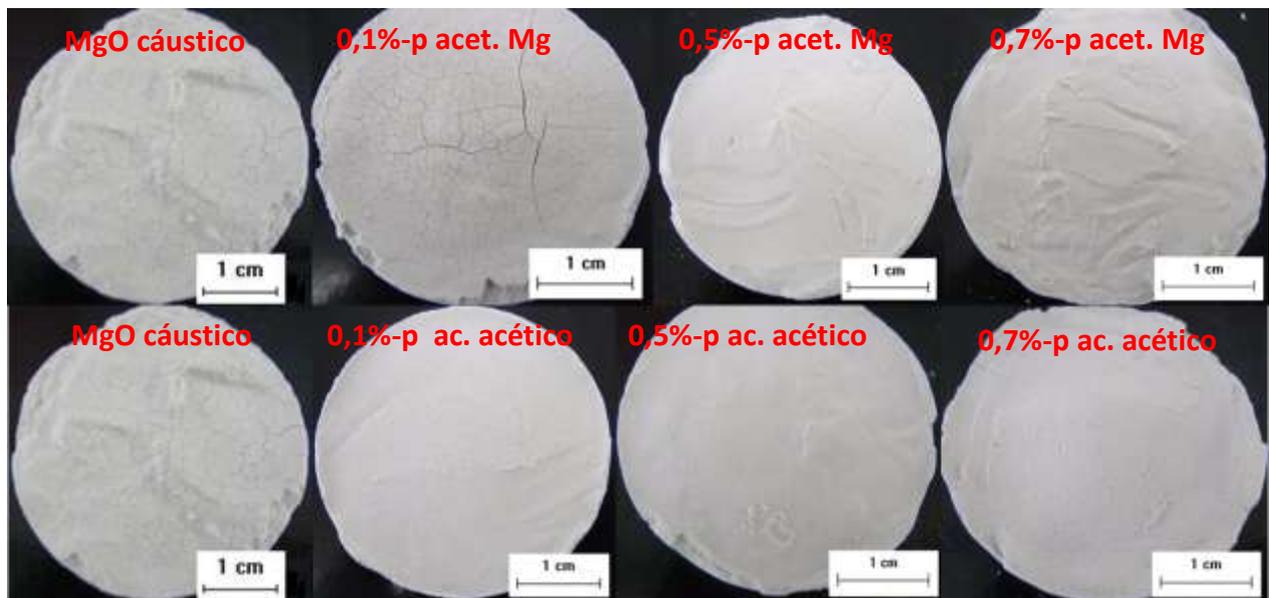


Figura 3. Evolução macroestrutural do MgO cáustico hidratado sem e com adição de acetato de magnésio e ácido acético, durante 24 horas.

A comparação do aspecto das amostras com seu respectivo grau de hidratação apresenta uma aparente incoerência: embora o grau de hidratação aumente com a adição desses aditivos (Fig. 1), a intensidade do trincamento superficial das amostras diminui (Fig. 3). Esse comportamento pode ser explicado considerando-se os efeitos registrados na literatura para a adição de acetato e ácido acético às suspensões de MgO: i) o aumento de solubilidade do MgO na presença desses aditivos⁽⁸⁻¹⁰⁾ e ii) à diminuição da exotermia da reação de hidratação⁽¹¹⁾. Isto, permite que o produto de hidratação do MgO, embora formado em maior quantidade, seja acomodado de forma mais eficiente na porosidade da estrutura, reduzindo o dano por trincamento (Fig. 3). Para aplicações em refratários, isto é importante, pois, o material pode até expandir, no entanto não pode trincar.

A eficiência da estabilização dependerá da força iônica do meio que influenciará o grau de dissociação do MgO em função do tempo. Na Figura 4 são mostrados os resultados de Condutividade iônica e de Potencial Zeta em função do tempo para as suspensões de MgO sem e com a adição de 0,7%-p de aditivos.

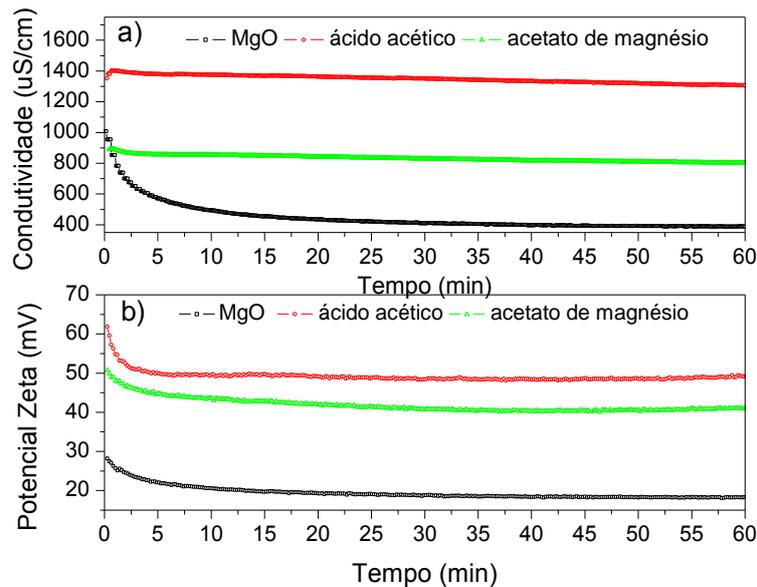


Figura 4. a) Condutividade iônica e b) Potencial Zeta, em função do tempo para o MgO sem e com a adição de 0,7%-p de acetato de magnésio e de ácido acético.

A Figura 4a sugere que na presença da água, há o início da dissolução, na qual ocorre a aproximação dos íons OH^- e a dissolução da magnésia em Mg^{2+} e OH^- . Essa etapa leva a uma diminuição no potencial zeta (Fig 4b) das partículas devido à neutralização das cargas superficiais. Na presença dos aditivos, é observado o aumento do potencial zeta inicial da magnésia quando adicionado 0,7 %-p desses aditivos, sendo que esse aumento foi mais pronunciado para o ácido acético. A adição do ácido acético aumenta a concentração de íons positivos, preferencialmente, na superfície da magnésia, elevando o potencial zeta (Fig. 4b). A adsorção de moléculas com grupos ionizáveis negativos sobre as partículas do MgO, reduz a mobilidade, diminui a carga elétrica de superfície do MgO (positiva) e, conseqüentemente, diminui o potencial zeta e assim a fluidez do meio.

Ainda na Figura 4a, pode-se observar o aumento da condutividade no instante inicial em que a magnésia entra em contato com o aditivo e a sua diminuição logo em seguida até atingir a sua estabilidade. Com o ácido acético, o pico inicial foi mais pronunciado do que o acetato de magnésio, sendo que em ambos a condutividade diminui com o aumento do tempo até atingir a estabilização. Os picos de condutividade iônica estão relacionados com o início da reação de hidratação, ou seja, a dissolução e precipitação dos constituintes. Na dissolução da magnésia ocorre a liberação de íons para o meio ocorrendo assim a estabilização até a saturação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Os resultados de TG e DTG para as amostras de MgO hidratado com água e na presença de acetato de magnésio e ácido acético, na composição 0,7%-p são mostrados na Fig. 5.

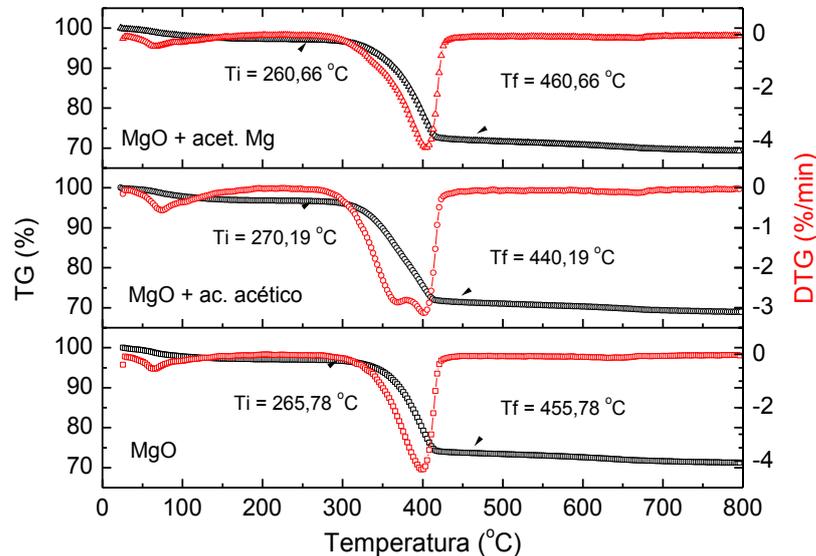


Figura 5: Resultados de TG e DTG do MgO a) MgO hidratado b) MgO na presença de acetato de magnésio e c) MgO na presença de ácido acético, a 0,7%-p, taxa de 10 °C/min.

A magnésia cáustica sem aditivo e na presença de acetato de magnésio e ácido acético apresentaram, em geral, uma rápida perda de massa, no início do termograma em um único evento, atribuída unicamente a evaporação de água residual das amostras, na temperatura de 97,8 °C. Outro evento observado, é referente a decomposição térmica da brucita, na temperatura de 400 °C. A perda de massa calculada nos intervalos de temperaturas de 265,78 a 455,78°C para MgO hidratado com água foi de 51,63% e para o acetato de magnésio de 56,23 %, no intervalo de 260,66 a 460,66°C. Com a adição do ácido acético, o MgO apresentou perda em três transições endotérmicas. A primeira, logo no início do experimento a 90 °C, atribuída a evaporação de água residual. A segunda transição endotérmica, em torno de 360 °C, é relativa à decomposição térmica do acetato^(12, 13) e que foi perceptível pela curva de DTG. Com o aditivo acetato de magnésio esse evento não foi observado. A terceira transição endotérmica é relativa ao processo de decomposição térmica do hidróxido entre as temperaturas de 270,19 a 440,19 °C, com pico endotérmico em 400°C. A perda de massa obtida por termogravimetria está coerente com o grau de hidratação verificado na Figura 1.

A Figura 6 mostra os resultados de difração de raios X para o MgO sem hidratar, hidratado na presença de água e na presença de ácido acético e acetato de magnésio.

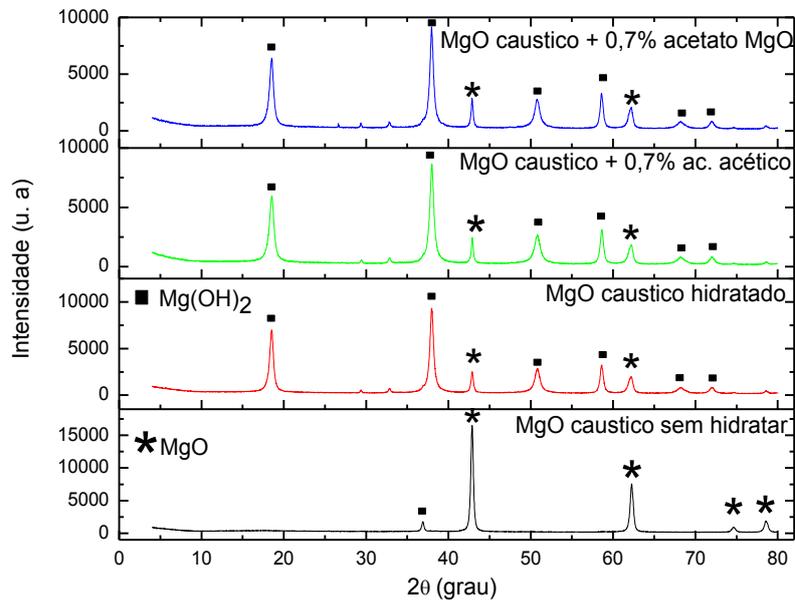


Figura 6. Resultados de Difração de raios X de MgO sem hidratar e hidratado na presença de água, ácido acético e acetato de magnésio na concentração 0,7%-p.

Observam-se picos relacionados ao MgO sem hidratar e após a hidratação na presença da água observam-se os picos característicos de cristalinidade do hidróxido de magnésio, compatíveis com os dados de difração, para o MgO cáustico. Nas amostras de magnésia com a presença de acetato de magnésio e ácido acético observam-se os mesmos picos característicos de difração. O aumento da quantidade de brucita é acompanhado por uma redução na intensidade dos picos de difração do óxido de magnésio. Os percentuais calculados foram: MgO cáustico: $Mg(OH)_2 = 89,52\%$, com acetato de magnésio: $Mg(OH)_2 = 89,35\%$ e com ácido acético: $Mg(OH)_2 = 91,32\%$. O resultado de difração de raios X mostra que o ácido acético foi o que promoveu a maior formação de brucita, corroborando com os resultados apresentados anteriormente. Os parâmetros de rede estão de acordo com dados da literatura⁽¹⁴⁾.

CONCLUSÕES

O estudo com MgO cáustico na presença de acetato de magnésio e ácido acético mostrou que acelera a hidratação do MgO em relação a hidratação na presença de água, com maior formação de $Mg(OH)_2$, confirmados com as técnicas de TG e raios X. Esse aumento pode ser atribuído ao efeito do íon acetato ou ao próprio ataque do

ácido acético formado quando na presença do acetato de magnésio. A morfologia do MgO hidratado na presença de água se apresenta na forma plaquetas regulares hexagonais compatível com um arranjo do tipo CdI_2 . O MgO na presença de acetato de magnésio e do ácido acético, acelera a hidratação, influencia a morfologia e a distribuição das partículas. Isto é devido aos cristais de hidróxido formados não permanecerem todos na superfície da magnésia, mas sim no meio da solução em forma de pequenas placas desordenadas. Observou-se que com o aumento do percentual de aditivo, a formação de trincas diminuiu. Isto permite que o produto de hidratação do MgO, embora formado em maior quantidade, seja acomodado de forma mais eficiente na porosidade da estrutura. Foi observado o aumento do potencial zeta inicial da magnésia quando adicionado 0,7 %-p desses aditivos, sendo que esse aumento foi mais pronunciado para o ácido acético, assim como para a condutividade iônica devido à dissolução da magnésia em Mg^{2+} e OH^- e, em seguida, atingiu a estabilidade devido a neutralização das cargas, levando à saturação e formação de $Mg(OH)_2$.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CAPES, Alcoa Alumínio e Magnesita Refratários S.A.

REFERÊNCIAS

- (1) LAYDEN, G.; K. BRINDLEY, G. W., Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide. *J.Am.Cer.Soc.*, v.46, n.11, p.518-522, 1963.
- (2) KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration characteristics of magnesia. *Taikabutsu Overseas*, v.16, n.3, p.3-11, 1995.
- (3) KANEYASU, A.; YAMAMOTO, S.; YOSHIDA, A. Magnesia raw materials with improved hydration resistance. *Taikabutsu Overseas*, v.17, n.2, p. 21-26, 1996.
- (4) YOSCHIDA, A.; NEMOTO, T.; KANEYASU, A. Evaluation method for hydration resistance of magnesia fine powder and effect of B_2O_3 content in magnesia raw materials. *Proc. UNITECR' 03.*, Osaka, p. 433-436, 2003.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) WANG, P.; LI, C.; GONG, H.; WANG, H.; LIU, J. Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method. *Ceram. Int.*, v.37, p.3365-3370, 2011.

- (8) JOST, H.; BRAUN, M.; CARIUS, C. The role of reactivity in syntheses and the properties of magnesium oxide. *Sol.St.Ion.* v.101-103, p.221-228, 1997.
- (9) FEDOROCKOVÁ, A.; RASCHMAN, P. Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO. *Chem. Eng.J.*, v.143, p.265-272, 2008.
- (10) MATABOLA, K. P.; MVAN DER MERWE, E.; STRYDOM, C. A.; LABUSCHAGNE, F. J. W. The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. *J.Chem.Tech.Biotech.* v.85, p.1569-1574, 2010.
- (11) SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. *Cerâmica*, v.62, p.146-150, 2006.
- (12) KIMIO ISA and MASAHIRO NOGAWA. Thermal decomposition of magnesium acetate tetrahydrate under self-generated atmosphere, v. 75, n. 197: Elsevier Science Publishers B.V 1984. p. 197-206.
- (13) MEKHEMER, G.A.H.; HALAWY, S.A.; MOHAMED, M.A., ZAKI, M.I. Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: in situ Fourier transform infrared spectroscopy and kinetic studies. *Journal of Catalysis*, v. 230, p. 109-122, 2005.
- (14) VAN OLPHEN, H., FRIPIAT, J. J. *Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-Metallic Minerals*, Pergamon Press: Oxford, New York, p. 169, 1979.

STUDY OF HYDRATION OF MAGNESIA CAUSTIC IN THE PRESENCE OF THE ACETATE ION

Abstract

Magnesium oxide (MgO) show great technological interest on refractories due to its high refractoriness, basic slag corrosion resistance and competitive cost. However, the hydration reaction of MgO produces magnesium hydroxide. This reaction generates a significant volumetric expansion that can lead to material breakdown inhibiting its use in refractory castables. In this work, were used the magnesium acetate and acetic acid with suspension of MgO caustic to available the effects of hydration of magnesia in the presence of the acetate ion. The Thermogravimetry, Differential Scanning Electron Microscopy, Zeta potential, Ionic conductivity and X-ray Diffraction were used to available the hydratation reaction. It was found that the acetic acid as the magnesium acetate produced more Mg(OH)₂ with less formation of cracks.

Keywords: magnesium oxide, hydration, acetate ion, refractory concrete