

IMPACTO DA MORFOLOGIA DAS FONTES DE MgO (SÍNTER E CÁUSTICA) EM SEU PROCESSO DE HIDROXILAÇÃO

C. C. de Arruda, M. A. Kawamura, L. Fernandes, A. D. V. de Souza, 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 principal limitação do uso de MgO em refratários é a facilidade com que reage com água formando hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) que, devido à sua menor densidade, causa tensões destrutivas nesses materiais. Resultados na literatura demonstraram que diferentes fontes de MgO possuem reatividades e sensibilidades à hidroxilação distintas. Este estudo analisou o impacto das principais diferenças estruturais entre duas principais fontes de MgO (sínter de MgO e magnésia cáustica): morfologia de partículas, densidade e área superficial específica. Em seguida, os mecanismos de hidroxilação em suspensões aquosas e seus efeitos foram avaliados por meio de caracterizações de difração de raios-X, área superficial específica e microscopia eletrônica, e relacionando com as características físico-químicas e morfológicas das respectivas fontes de MgO. Pôde-se que a morfologia e a quantidade do $Mg(OH)_2$ formado mudam significativamente dependendo do precursor e em função das condições de tempo-temperatura.

Palavras-chave: óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, hidroxilação, sínter, magnésia cáustica.

1. INTRODUÇÃO

Tanto o óxido de magnésio (MgO ou magnésia) como o hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$ ou brucita) têm grande importância para as diversas atividades industriais, sendo empregados na indústria de refratários, na agropecuária, em aplicações poliméricas [1] até em sistemas anti-corrosão [2]. Devido à grande quantidade de formas de utilização do óxido de magnésio e do hidróxido de magnésio (formado a partir da hidroxilação do MgO), essa reação tem despertado

grande interesse tecnológico nas duas últimas décadas, em alguns casos para evitá-la, em outros para torná-la mais eficiente. Diversos estudos [2, 3, 5-15] geraram resultados importantes, alguns deles são descritos a seguir, sobre a reação do MgO cristalino, também conhecido como periclásio, com a água (H₂O), formando ou cristal (Mg(OH)₂). Os cristais de brucita têm uma estrutura cristalina do tipo hexagonal e uma densidade de 2,4 g/cm³. A diferença de densidade em relação à periclásio ($\rho = 3,5 \text{ g/cm}^3$), durante a hidroxilação, causa uma considerável expansão volumétrica que pode tensionar a estrutura, causando danos mecânicos como trincas, ou a rápida desintegração do material [4, 5, 16].

Na literatura encontram-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 [17] foi descrito em estudos voltados ao melhor controle da reação de hidroxilação para a utilização do Mg(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 Mg²⁺ e OH⁻. Devido à baixa solubilidade desses íons em água de pH neutro, partículas de Mg(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 [5]. Os autores [3, 16-18] 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.

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 (cáustica ou sinter). Devido a isso, este trabalho teve como objetivos principais estudar os mecanismos de hidroxilação do (MgO) e estudar o efeito da fonte de MgO no seu processo de hidroxilação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas fontes comerciais de MgO originalmente empregadas na produção de tijolos e concretos refratários para indústria siderúrgica: sinter de alta pureza (M30 de Alta Pureza, Magnesita Refratários S. A., Brasil) e Magnésia Cáustica (QMAG-AR200, Magnesita Refratários S. A., Brasil). As duas matérias-primas foram caracterizadas como recebidas utilizando-se as técnicas de difração de raio-x (para identificar as fases cristalinas presentes), microscopia eletrônica de varredura (morfologia das partículas), método de BET ou Teoria de Adsorção Multimolecular (área superficial específica) e Picnometria de Hélio (densidade real).

As caracterizações por DRX foram realizadas pelo método pó em um difratometro RIGAKU ROTAFLEX modelo RV 200B, em 50 kV e 100 mA, com Cu igual a K α e comprimento de onda $\lambda=1,542 \text{ \AA}$. O programa banco de dados JCPDS foi usado para identificação das fases, com 2θ de 3° até 100° graus, com velocidade de varredura de por $2^\circ/\text{min}$. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEI, InspectTM F50) foram feitas em amostras em pó, dispersas a seco sobre uma fita condutora fixada à superfície do porta-amostras. Em seguida, fez-se a preparação da amostra com recobrimento de ouro de espessura de 20 nm, aplicando-se a diferença de potencial de 5kV.

O método BET foi utilizado para determinar a área superficial específica das amostras (equipamento NOVA 1200e Surface Area & Pore Size, Quantachrome Instruments, EUA, gás utilizado na análise: N₂). Antes de cada medida, as amostras foram degasadas (i.e. cada célula contendo as amostras passaram por um processo de aquecimento em baixa pressão) a 200°C por 24 horas sobre um pressão de $1,36 \times 10^{-4}$ atm. Para cada condição, 2 amostras equivalentes foram testadas utilizando-se os mesmos parâmetros.

A densidade real (g/cm^3) de cada amostra foi medida pelo picnometro de Hélio (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments, EUA), após um tratamento térmico de 100°C por 24 horas para que se eliminasse qualquer água residual das amostras. Cada valor de densidade é resultado do valor médio de cinco medições consecutivas realizadas pelo equipamento.

Suspensões aquosas de MgO (sínter ou magnésia cáustica) foram preparadas em pressão ambiente (0,94 atm.), contendo 53 %massa (24,3 %volume) em um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha), a 1000 rpm por 2 minutos. Com essas suspensões-base três conjuntos de experimentos foram preparados: 1) Uma alíquota de suspensão foi colocada no porta-amostras de 45 cm^3 ($38 \times 38\text{ mm}$) e mantida em temperatura constante ($30, 40, 50, 60$ e $70 \pm 2^\circ\text{C}$) por até 168 h. Durante esse período, a temperatura da suspensão no interior do porta-amostra foi registrada continuamente a cada 10 segundos utilizando-se um termopar tipo K. Uma amostra de referência inerte composta por uma suspensão de alumina calcinada (A2G, Alcoa Alumínio, Brasil, $D_{50} = 7\mu\text{m}$) com granulometria equivalente e mesmo teor de sólidos foi utilizada para verificar os efeitos da inércia térmica do sistema e sua reprodutibilidade. 2) Diversas alíquotas da mesma suspensão foram colocadas em porta-amostras individuais e mantidas nas mesmas temperaturas constantes do caso anterior ($30\text{-}70 \pm 2^\circ\text{C}$). Em intervalos de 24 h, alíquotas foram retiradas, secas a 200°C por 24 h. Em seguida foram calcinadas a 900°C por 5 h e novamente pesadas. As amostras foram caracterizadas quanto a sua morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura, a sua área superficial específica, a identificação de fases pela difração de raio-x, e a sua densidade real pela picnometria de Hélio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Matérias-primas como recebidas

Observa-se nas Figuras 3.1 a-b que as partículas da magnésia cáustica apresentaram uma superfície muito mais irregular que aquela observada para o sínter (Figura 3.1 c-d). No primeiro caso, verifica-se que as partículas de magnésia cáustica possuem uma estrutura formada por unidades menores (da ordem de 100 nm), fortemente agregadas e depositadas em camadas. A geometria dessas

partículas decorre do processo de formação da magnesita, que foi depositada em camadas por processos naturais a partir de sedimentação de sais de magnésio. Já as pequenas unidades nanométricas são oriundas de trincas formadas durante o processo de descarbonatação da magnesita (400 – 600°C), pela saída do CO₂. Após calcinação e início da sinterização (900 – 1200°C), a microestrutura microtrincada forma pequenas unidades individuais aproximadamente regulares, com grande porosidade interna (Tabela 3.1) e área superficial específica.

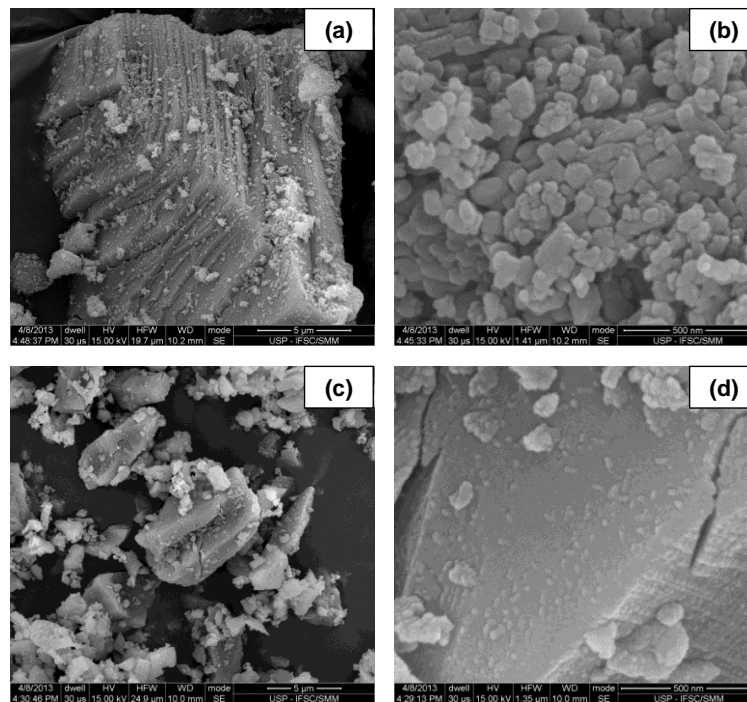


Figura 3.1 – Imagens de MEV para partículas de magnésia caustica (a,b) e sínter de MgO (c,d).

Para o sínter, as partículas são mais lisas e angulosas, devido, respectivamente, às maiores temperaturas empregadas na sua produção (acima de 1600°C) e aos processos de moagem para ajuste granulométrico. Nesse caso, a sinterização em altas temperaturas permite que a estrutura microtrincada após a descarbonatação possa se recuperar, formando partículas densas e de baixa área superficial específica (ASE). Outra evidência desse efeito pode ser observada nas isotermas de adsorção (Figura 3.2): enquanto a magnésia cáustica possui grande quantidade de poros internos nas partículas (evidenciados pelo elevado volume de N₂ adsorvido em $P/P_0 = 1$), o sínter praticamente não permite nenhuma adsorção de gás. É importante mencionar ainda que, para a magnésia cáustica, a área de histerese das isotermas de adsorção/dessorção é bastante reduzida, quando

comparada a outros materiais mezoporosos (como zeólitas, por exemplo). Esse efeito indica que o elevado volume de adsorção está relacionado principalmente à elevada ASE e não à presença de micro e mesoporos.

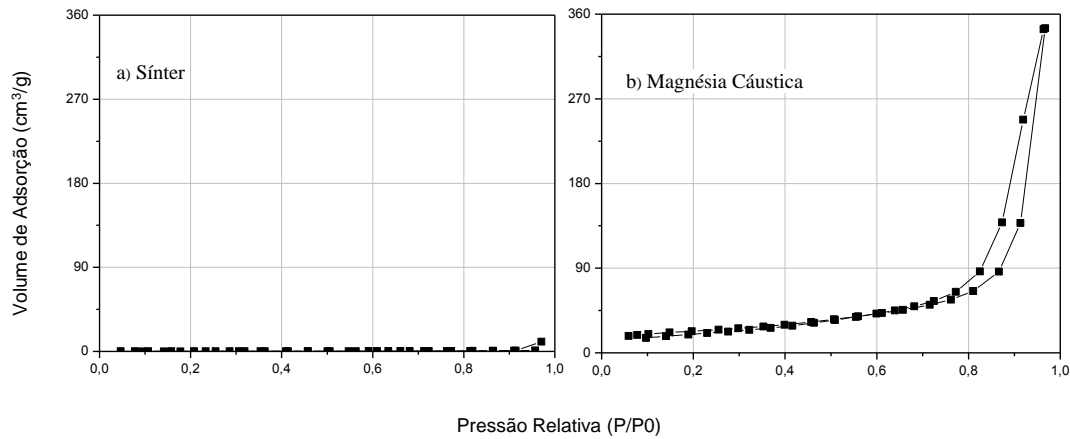


Figura 3.2 – Isotermas de adsorção física de N₂ das matérias-primas, sínter (a) e magnésia cáustica (b)

Tabela 3.1: Valores da área superficial específica, do volume de poros e do tamanho médio de poros das matérias-primas sínter e magnésia cáustica.

Matérias-Primas	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (Å)
<i>Sínter</i>	1,5 ± 0,3	(2,8 ± 0,2)x10 ⁻³	48 ± 3
<i>Magnésia cáustica</i>	23 ± 1	(9 ± 3)x10 ⁻²	82 ± 27

3.2. Resultados da Reação de Hidroxilação utilizando as Matérias-primas Sínter e Magnésia cáustica

No início do processo de hidroxilação do sínter magnesiano observa-se nos resultados de DRX que o processo ocorre progressivamente ao longo do tempo, evidenciando pelo aumento da intensidade dos picos de difração da brucita e da redução e desaparecimento do MgO cúbico (Periclásio) que foi observado na identificação de fases (Figura 3.5 – (a)). Observa-se ainda a fragmentação das partículas durante o curso da reação nas imagens de MEV (Figura 3.3) uma figura geométrica em forma de prisma triangular, até então não registrada na literatura. Também se constatou (Figura 3.3) que após 7 dias de reação do sínter, a 50°C, formou-se placas ou lamelas a partir de cristais hexagonais, sendo que estas estruturas são as esperadas para a brucita [19].

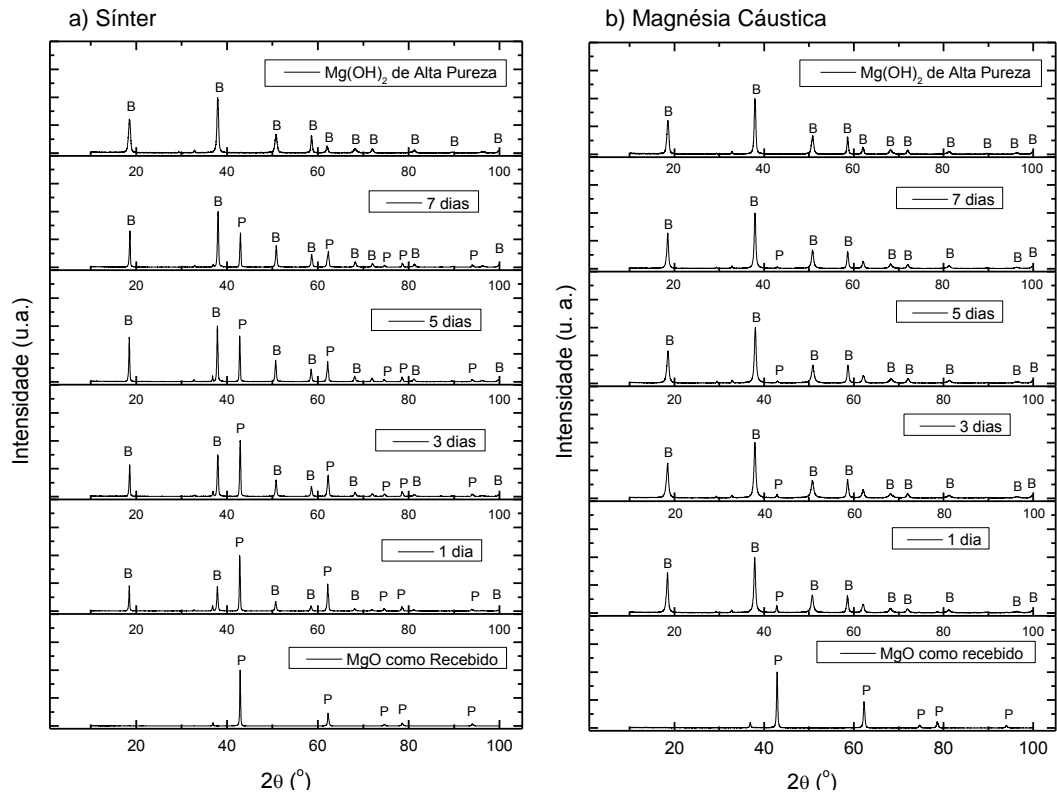


Figura 3.5 – DRX da evolução da reação de hidroxilação do a) sintier e b) magnésia cáustica ao longo de 7 dias, a 50°C. (P = Periclásio, JCPDS = 45-0946; B = Brucita, JCPDS = 07-0239). Referência: Mg(OH)₂ de alta pureza.

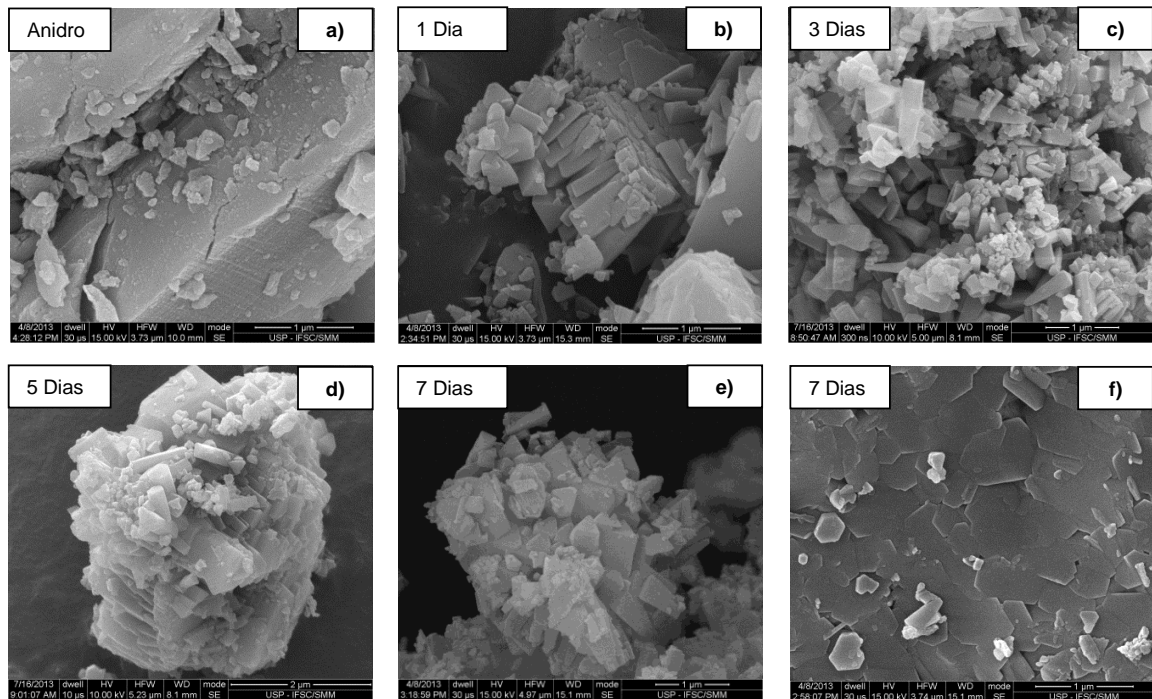


Figura 3.3 – Imagens de MEV que mostram a transformação morfológica das partículas do sintier durante a reação de hidroxilação na temperatura de 50°C.

As imagens de MEV (Figuras 3.6) mostram uma diferença na morfologia dos cristais de Mg(OH)₂ formados a partir do sintier e da magnésia cáustica. Enquanto,

os cristais de brucita a partir do sínter cresceram (Figuras 3.3), os da brucita a partir da magnésia cáustica podem ser visualizados bem definidos (Figura 3.6 – (b)) e com uma geometria hexagonal regular. Comparando os resultados de MEV com os do DRX da Magnésia cáustica, observa-se que os picos característicos do periclásio desaparecem logo após o 1 dia (Figura 3.5 – (b)), sendo que, os picos da brucita surgem ainda no 1 dia. Este resultado confirma o teste de W_H (Figura 3.7 – (b)) aonde se tem 90% de grau de hidroxilação, comparando-se com o valor máximo possível, que é o teórico.

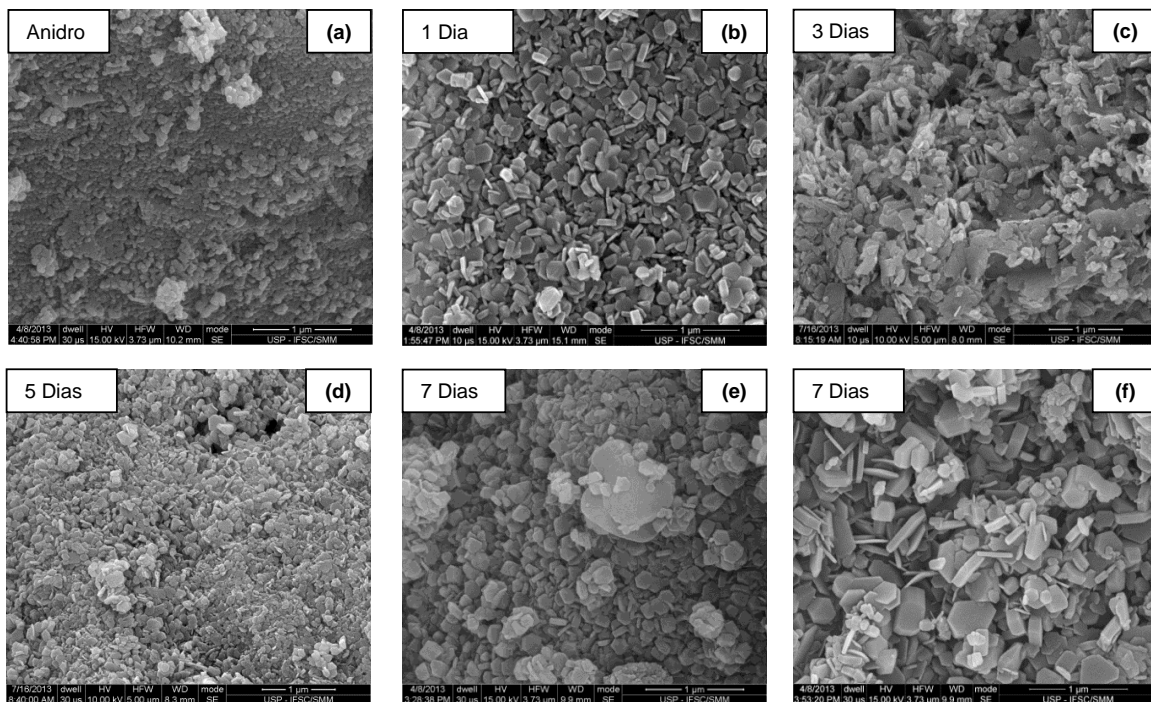


Figura 3.6 - Imagens de MEV que mostram a transformação morfológica das partículas da magnésia cáustica durante o seu processo de hidroxilação.

Na Figura 3.7, tem-se o comparativo do W_H com a densidade real para diferentes temperaturas nominais de teste das amostras de magnésia caustica e sínter. Nota-se uma significativa queda de densidade para as amostras hidroxiladas em relação ao material anidro. A evolução da densidade, acompanhada de forma sistêmica e metódica como registrado nesse estudo, é inédita na literatura. Houve grandes variações no W_H e na densidade para o sínter testado em diferentes temperaturas (Figura 3.7 c-d). Entretanto, para a magnésia caustica, a variação foi muito rápida nos primeiros minutos do teste. Este resultado é coerente com os dados da Tabela 3.1 e Figura 3.1 onde se observa que a caustica tem uma área superficial maior que a do sínter, facilitando a reação.

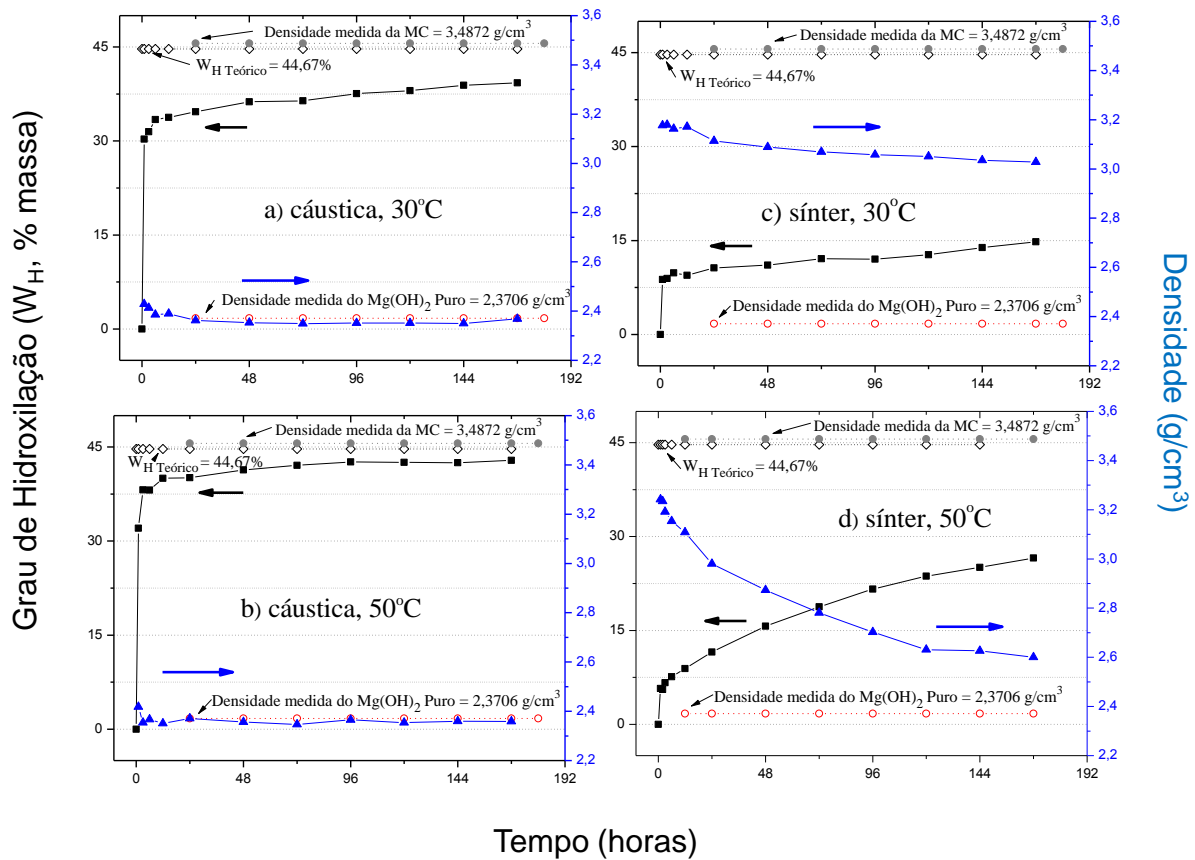


Figura 3.7 – Grau de hidroxilação e densidade do MgO em diferentes temperaturas nominais. a) magnésia cáustica 30°C, b) magnésia cáustica 50°C, c) sínter 30°C e d) sínter 50°C.

Comparando-se os resultados das Figuras 3.7 e 3.8, observa-se que uma consequência da rápida reação da magnésia 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 3.8 deixam bem definidas as principais diferenças entre as reações de hidroxilação do sínter e da magnésia cáustica. Enquanto, a temperatura máxima obtida da reação da magnésia 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.

Pode-se observar também que o aumento da temperatura nominal da magnésia cáustica foi acompanhado de 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 sínter, influenciou de modo muito intenso o TT_{MAX} da reação de hidroxilação do sínter, causando uma grande variação

observada na Figura 3.8 (d).

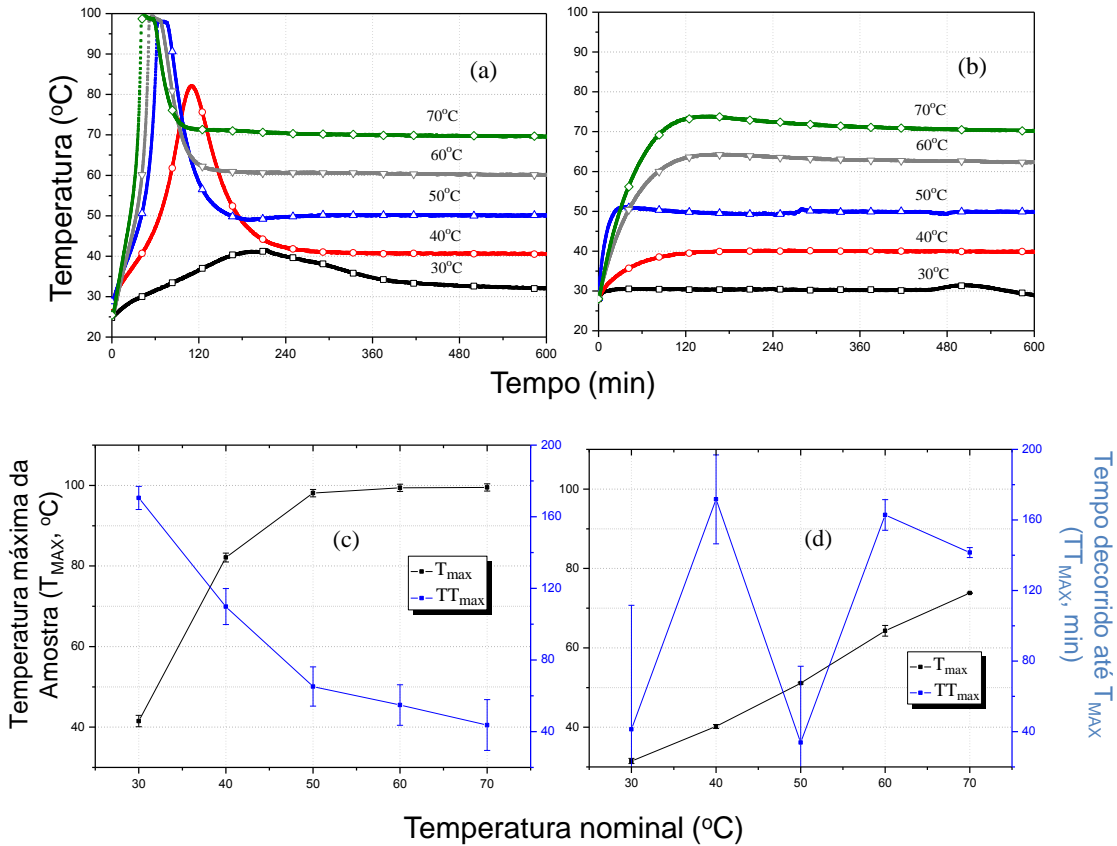


Figura 3.8 – Temperatura da amostra de MgO com diferentes temperaturas nominais para a magnésia cáustica (a) e para o sínter (b). Parâmetros TMAX e TTMAX para a magnésia cáustica (c) e para o sínter (d).

É importante acrescentar que os reatores utilizados não são 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 foram observadas [5].

5 CONCLUSÕES

Verificou-se que a alteração da fonte de MgO (sínter ou magnésia caustica) foi o fator que mais intensamente afetou sua reatividade química, cinética de hidroxilação, bem como a morfologia do produto formado. De forma geral, a magnésia caustica apresentou maior reatividade que o sínter, como demonstrado

pelas medidas de grau de hidroxilação, densidade e difração de raios X. Esse fato foi associado à sua maior área superficial específica ($17 \text{ m}^2/\text{g}$ em relação a $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ do sínter), à presença de quantidade significativa de microporos nas partículas (oriundas da etapa de calcinação) e, em alguns, casos da intensa liberação de calor da própria reação.

REFERÊNCIAS¹

- 1) HORNSBY, P. R. (1994). Fire and Materials, 18,p. 269-276.
- 2) VERMILEYA, D. A. (1969). Journal of The Electrochemical Society, p. 1179-1183.
- 3) NISHIKAWA, A. (1984). Technical Report, 33, p. 98-101.
- 4) LAYDEN, G. K.; BRINDLEY, G. W. (1963). Journal of the American Ceramic Society, 46, p. 518-522.
- 5) KITAMURA, K.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. (1965) Taikabutsu Overseas, 16, p. 3-11.
- 6) BITTENCOURT, L. D. M. (1995). Dissertation. University of Missouri, Rolla, MO.
- 7) BRATTON, R. J.; BRINDLEY, C. W. (1965). Transactions of the Faraday Society, 61, p. 1017-1025.
- 8) CANTERFORD, I. H. (1985). Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 2, p. 57-104.
- 9) FEITKNECHT, W.; BRAUN, H. (1967). Helvetica Chimica Acta, 50, p. 2040-2053.
- 10) SMITHSON, C. L.; BAKHSHI, N. N. (1969). The Canadian Journal of Chemical Engineering, 47, p. 508-513.
- 11) HIMMELBLAU, D. M. (1972). Applied Non-linear Programming. New York: McGraw-Hill, p. 213.¹
- 12) LAYDEN, C. L.; BRINDLEY, C. W. (1963). Journal of the American Ceramic Society, 46, p. 518-522.
- 13) ROCHA, S. D. (1997). PhD Thesis. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil.
- 14) SMITHSON, C. L.; BAKHSHI, N. N. (1969). The Canadian Journal of Chemical Engineering, 47, p. 508-513.
- 15) ZETTLEMOYER A.C.; WALKER, W. C. (1947). Ceramic Abstracts, Oct., p. 209b.
- 16) KANEYASU, A.; YAMAMOTO, S.; YOSHIDA, A. (1996). Taikabutsu Overseas, 17, p. 21-26.
- 17) ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. (2004). Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, p. 816–821.
- 18) BRANDÃO, P. R. G.; GONÇALVES, G. E.; MORATO, A. G. (2003). Refractories Applications News, 8, p. 23-26.
- 19) BALL, M. C.; TAYLOR, H. F. W. (1961). Mineralogical Society, Jan., p. 754-766.

IMPACT OF MORPHOLOGY OF SOURCES MgO (SINTER and CAUSTIC) IN YOUR PROCESS OF HYDROXILATYON

ABSTRACT

The use of MgO in refractories is restrict due to the easy reaction with water forming magnesium hydroxide (Mg(OH)₂). Its lower density causes compressive stresses

that can crack their structure. Empirical observations in the literature have shown that different sources of MgO have distinct levels of chemical reactivity. The present study analyzed the main structural differences between the two main sources of MgO (magnesia sinter and caustic magnesia): particle morphology and specific surface area. The mechanisms of hydroxylation of these raw materials in aqueous suspensions and their effects were followed by X-ray diffraction, specific surface area and scanning electron microscopy. They were associated with the physical characteristics morphological, chemical of these MgO sources. The results showed the morphology and the amount of Mg(OH)₂ formed can change depending on the precursor and on the time-temperature conditions.

Keywords: magnesium oxide, magnesium hydroxide, hydroxylation, sinter, caustic magnesia.