

Efeito do íon comum na reação de hidratação do MgO

(Common-ion effect on the MgO hydration reaction)

L. F. Amaral¹, R. Salomão¹, E. Frollini², V. C. Pandolfelli¹

¹Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

²Instituto de Química de S. Carlos, Universidade de S. Paulo

Av. Trabalhador São-carlense 400, C.P. 668, S. Carlos, SP 13560-970

leaiqsc@yahoo.com.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Concretos refratários contendo óxido de magnésio (MgO) apresentam grande interesse tecnológico por unir a versatilidade e a liberdade de design dos refratários monolíticos aos benefícios conferidos pelo MgO, tais como, elevada refratariedade e resistência a escórias básicas. Entretanto, o MgO é facilmente hidratado formando Mg(OH)₂ e essa reação leva a uma grande expansão volumétrica do material, o que limita sua aplicação em concretos refratários. Para encontrar soluções que minimizem esse efeito, torna-se necessário uma melhor compreensão a respeito dos fatores que afetam essa reação, como a temperatura. Neste trabalho, o impacto do deslocamento de equilíbrio químico conhecido como efeito do íon comum na hidratação do MgO foi avaliado na presença de diversos aditivos (MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂ e KOH). Entre os aditivos, o CaCl₂ comportou-se como um retardador da reação, enquanto um comportamento oposto foi obtido para o KOH. O MgCl₂ e o MgSO₄ apresentaram ambos os efeitos dependendo de suas concentrações na suspensão. As possíveis causas para esses comportamentos são discutidas no artigo. Os resultados foram abordados considerando-se a termodinâmica e a cinética da reação, bem como os conseqüentes danos mecânicos causados ao material.

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

Abstract

MgO based refractory castables present a wide technological interest because they add together the versatility and the installation efficiency of the monolithic refractories to the intrinsic MgO properties, such as high refractoriness and resistance to basic slag corrosion. Nevertheless, MgO is easily hydrated by water generating Mg(OH)₂ and this reaction causes a volumetric expansion that could lead to material's breakdown and inhibit its application in refractory castables. In order to develop solutions to minimize this effect, it is necessary a better understanding of the main variables involved in this reaction, such as temperature. In this work, the impact of the chemical equilibrium shifting, known as common-ion effect, on the MgO hydration was evaluated adding several additives (MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂ e KOH). Among them, the CaCl₂ delayed the reaction, whereas KOH showed opposite behavior. MgCl₂ and MgSO₄ presented similar results and both effects (reaction delay and speed up), depending of their concentration in suspensions. The possible explanation for these behaviors are discussed in this paper. The results were evaluated considering the kinetics and the thermodynamics of the reaction, and the mechanical damages caused in the materials.

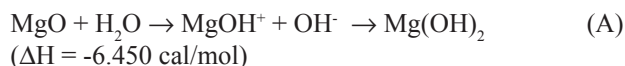
Keywords: magnesium oxide, hydration, refractory castables.

INTRODUÇÃO

Concretos refratários contendo óxido de magnésio (MgO ou magnésia) apresentam grande interesse tecnológico devido à combinação da grande versatilidade, facilidade de instalação e liberdade na concepção de projetos dos concretos com a elevada refratariedade e resistência ao ataque por escórias básicas da magnésia [1-4]. Apesar disso, o uso desses materiais ainda é limitado devido à forte tendência à hidratação do MgO, durante as etapas de cura e secagem. Além da redução de trabalhabilidade e fluidez dos concretos e suspensões cerâmica, essa reação ainda pode causar uma grande expansão volumétrica e danificar a estrutura do material [5-7]. Trabalhos recentes indicaram

que se a velocidade de hidratação do MgO for reduzida, importantes benefícios em relação à resistência mecânica e porosidade dos concretos podem ser obtidos [8].

Para desenvolver técnicas que inibam ou retardem essa reação, os mecanismos de hidratação da magnésia e algumas das principais variáveis envolvidas, como temperatura, foram explorados recentemente [6, 9-15]. A hidratação do MgO (em presença de água líquida ou vapor) ocorre de acordo com a expressão [9, 10]:



O processo se inicia com a hidrogenação da superfície

das partículas de MgO e a formação de MgOH^+ . Em seguida, esse íon reage com os OH^- e gera $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [9]. Devido à sua baixa solubilidade em água, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado rapidamente precipita na superfície das partículas. Devido à diferença de densidade entre reagente (MgO) e produto ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), com frequência, o volume de precipitado não pode ser convenientemente acomodado na porosidade da estrutura, gerando danos mecânicos, como trincas e expansão volumétrica. Esse aspecto sugere que, quanto maior a quantidade de precipitado e maior a cinética de formação, maior a possibilidade de dano mecânico. Com base na equação (A) e no conceito de deslocamento de equilíbrio químico (neste caso mais conhecido como efeito do íon comum), [16] é razoável supor que a adição de íons Mg^{2+} ou OH^- (além daqueles presentes no MgO) poderia acelerar a velocidade formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e aumentar o nível de dano causado pela expansão volumétrica. Como em suspensões cerâmicas (especialmente em concretos refratários), esses íons podem se encontrar dissolvidos devido à dissolução parcial das matérias primas, a hidratação de ligantes (ou aditivos como dispersantes), surfactantes e anti-oxidantes, a compreensão de como o balanço entre reagentes e produtos poderia afetar a cinética da reação de hidratação e seus efeitos deletérios apresenta grande importância tecnológica.

Neste trabalho, essa hipótese foi avaliada por meio da adição de sais solúveis de Mg (MgCl_2 e MgSO_4) e base (KOH) a suspensões de magnésia cáustica. Acompanhando-se a exotermia da reação e utilizando medidas de expansão volumétrica aparente (EVA), verificou-se que a presença dos íons Mg^{2+} e OH^- , intencionalmente adicionados às suspensões, pode afetar consideravelmente a velocidade de hidratação e seus efeitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes foram realizados em suspensões (67,7% peso de sólidos) de magnésia cáustica (Magnesita S.A., Brasil), preparadas com água deionizada previamente resfriada a 10 °C para evitar a hidratação imediata da magnésia.

Tabela I - Formulação das suspensões.
[Table I - Suspension composition.]

Suspensão base		%massa
MgO		77
Água		33
Aditivos	Adição (%massa)	Solubilidade (g/100 mL de água, 25 °C)
MgCl_2	0-20	52
MgSO_4	0-14	35,4
CaCl_2	0-22,5	73
KOH	0-30	112

Para tal utilizou-se um misturador de bancada (Ética Equipamentos Científicos S.A., Brasil), com uma rotação equivalente a 75% da potência máxima do equipamento durante 2 min. A essa suspensão base, diferentes sais (MgCl_2 , MgSO_4 e CaCl_2) e a base KOH de elevada solubilidade foram adicionados (Tabela I) e seus efeitos na cinética de hidratação do MgO avaliados por meio de duas técnicas: a) acompanhamento da exotermia da reação e b) medida de expansão volumétrica aparente (EVA).

O acompanhamento da exotermia de reações em calorímetro isolado é um método amplamente empregado no estudo de reações de hidratação de, por exemplo, cimento de aluminato de cálcio e aluminas hidratáveis [17]. A cinética de liberação de calor pode fornecer importantes informações a respeito da cinética da reação. Neste trabalho, a exotermia da reação de hidratação do MgO foi monitorada por um sistema que consiste de um termopar fino tipo k inserido em um calorímetro isolado e acoplado a um computador capaz de registrar até 1 ponto por segundo, conforme mostrado na Fig. 1. Os resultados obtidos são mostrados na forma de curvas de temperatura da suspensão versus tempo de reação (Fig. 2) e são analisados utilizando-se dois parâmetros: a) a temperatura máxima (T_{Max}), que fornece um indicativo da extensão da reação (quantidade de MgO reagido) e b) o tempo para que essa temperatura seja atingida (T_{TMAX}), que indica a reatividade do material (tempo necessário para início da reação).

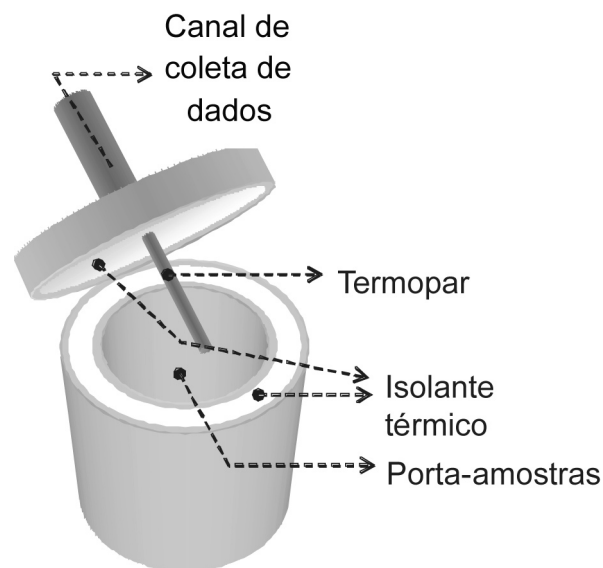


Figura 1: Equipamento utilizado para acompanhar a evolução de calor durante a reação.

[Figure 1: Experimental apparatus to record the heat evolution during the reaction.]

A reatividade das suspensões de magnésia cáustica e o nível de dano causado pela expansão também foram avaliados por meio da medida de expansão volumétrica aparente (EVA). Essa técnica permite quantificar o grau de hidratação do MgO por meio dos níveis de danos mecânicos

causados (expansão volumétrica) de forma simples, contínua e reproduzível. A técnica utiliza um molde polimérico cilíndrico (40 mm x 40 mm) não aderente, com paredes finas e flexíveis capaz de se expandir. Ele é preenchido com a suspensão de MgO e colocado na condição de cura que se deseja estudar. A expansão do MgO deforma o molde e permite que a medida das dimensões seja feita de forma padronizada [18]. Calculando-se a diferença percentual entre os volumes final e inicial, determina-se o valor da EVA para diferentes condições de cura, em função do tempo. As equações utilizadas são:

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

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

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. Uma descrição mais detalhada da técnica e exemplos de sua aplicação podem ser encontrados [18]. As suspensões foram preparadas, moldadas e mantidas por até 72 h no calorímetro isolado e, durante esse período, a EVA foi monitorada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 mostra alguns resultados do acompanhamento da exotermia da reação de hidratação do MgO em função do tempo para suspensões contendo diferentes teores de MgCl₂. Nessas curvas, são indicados os parâmetros referentes à temperatura máxima atingida durante o teste (T_{max}) e o tempo necessário para que seja atingida ($TT_{\text{Máx}}$). O primeiro está associado à concentração dos reagentes e ao potencial de dano mecânico causado pela expansão volumétrica aparente: quanto maior a concentração, maior a energia da

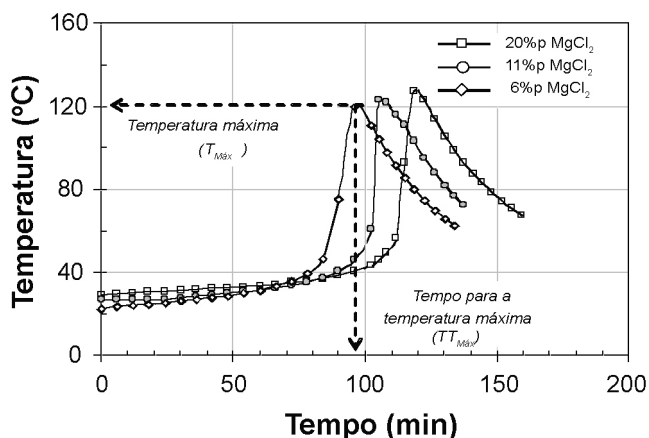


Figura 2. Exotermia da reação de hidratação do MgO. [Figure 2: Exothermy of the MgO hydration reaction.]

suspensão e maior a liberação de calor durante a precipitação dos produtos. O segundo parâmetro, é o tempo decorrido até o ponto de temperatura máxima ($TT_{\text{Máx}}$) que representa o atraso ou a antecipação da reação devido à adição dos sais e base em relação à suspensão sem aditivos. Para facilitar a análise dos resultados, as Figs. 3 e 5 apresentam a variação desses dois parâmetros em função do teor de aditivo, além dos valores de expansão volumétrica aparente (EVA) correspondentes.

Pode-se observar nas Figs. 3a e 3b que a adição de MgCl₂ e MgSO₄ em teores abaixo de 0,01% peso (região I do gráfico) não modificou significativamente o perfil de evolução de temperatura e a EVA, provavelmente devido ao reduzido teor adicionado. Entre 0,01 e 1% peso foram observados os menores níveis de inchamento e os maiores

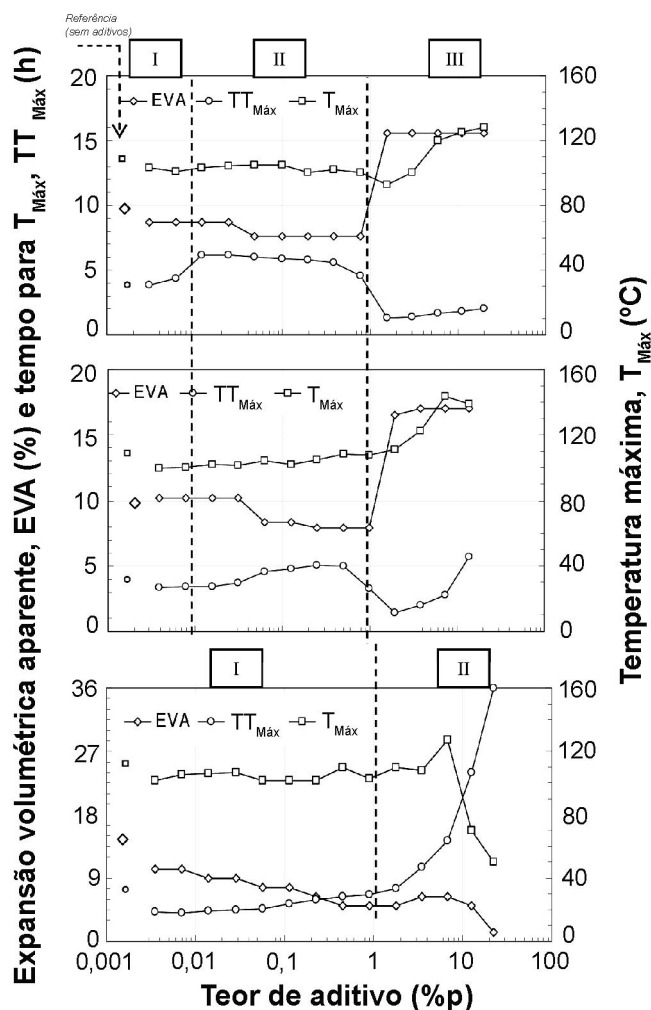


Figura 3: Expansão volumétrica aparente (EVA), tempo para a temperatura máxima ($TT_{\text{Máx}}$) e temperatura máxima ($T_{\text{Máx}}$) em função do teor dos sais adicionados à suspensão de magnésia cáustica: a) MgCl₂ b) MgSO₄ e c) CaCl₂.

[Figure 3: Apparent volumetric expansion (AVE), time to attain the maximum temperature ($TT_{\text{Máx}}$) and maximum temperature ($T_{\text{Máx}}$) as a function of the salts concentration added to the caustic magnesia suspension: a) MgCl₂ b) MgSO₄ and c) CaCl₂.]

tempos para início da reação. Já para os teores acima de 1% peso os níveis de inchamento e exotermia tornaram-se mais intensos e ocorreram mais rapidamente (para algumas amostras, a liberação de calor foi tão violenta que elas explodiram devido ao vapor de água pressurizado).

Para os teores intermediários (região II da Fig. 3a e 3b), o atraso da reação em relação à referência sem aditivos sugere que ambos, cátion (Mg^{2+}) e ânions (Cl^- e SO_4^{2-}), estejam afetando a cinética da reação. Nesse caso, uma das possíveis explicações para esse comportamento pode ser a formação de uma camada protetora formada pelos ânions dos sais adicionados (Cl^- e SO_4^{2-}), atraídos pelo potencial positivo da superfície da magnésia ($MgOH^+$) [9], que dificulta a aproximação dos íons OH^- até a superfície da partícula de magnésia. Desse modo, a reação demora mais a ocorrer (maiores valores de $TT_{Máx}$), tem menor intensidade, liberando menos calor (menor $T_{Máx}$) e, devido a isso, gera menos danos por expansão. Já nas suspensões com mais de 1% peso desses sais, os aumentos significativos na velocidade da reação, em sua exotermia e nos danos por EVA indicam que, embora a barreira de ânions provavelmente estivesse atuando, o efeito da elevada concentração de íons Mg^{2+} foi mais intenso, acelerando a formação do $Mg(OH)_2$.

Para comparar a efetividade das barreiras protetoras de sulfato e cloreto, duas propriedades dos contra-íons que afetam a diferença de potencial entre a superfície da partícula e a camada de Stern (camada de ânions que se forma em torno da partícula) devem ser consideradas: sua valência e seu tamanho [19]. 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 apresentados nas Figs. 3a e 3b indicam que houve um balanço entre esses dois pontos, levando a resultados similares para os dois sais.

Os resultados apresentados na Fig. 3c comprovam a ação protetora da barreira de ânions na hidratação da magnésia. Nesse caso, verificou-se a presença dos ânions Cl^- , sem que a adição de íons Mg^{2+} favorecesse a formação de $Mg(OH)_2$. Duas regiões distintas podem ser observadas. Para teores menores que 0,01% peso, comportamentos similares ao observado para a suspensão sem aditivos foram detectados; acima desse teor, valores de EVA e exotermia progressivamente menores foram observados. Nesse caso, pode-se afirmar que diferentemente das suspensões com sais de magnésio, embora haja a barreira de ânions, não há aumento de força motriz para a precipitação (presença 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.

A Fig. 4 representa esquematicamente um diagrama de energia em função da coordenada de reação (ou seja, a evolução da reação) para três sistemas: a) sem aditivo, b) com adição de íons Mg^{2+} e c) com a adição de ânions Cl^- ou SO_4^{2-} . No diagrama, destaca-se a entalpia da reação que está relacionada com os resultados de temperatura máxima obtida: quanto maior a entalpia, maior a liberação de calor da amostra e, portanto maior a temperatura máxima atingida

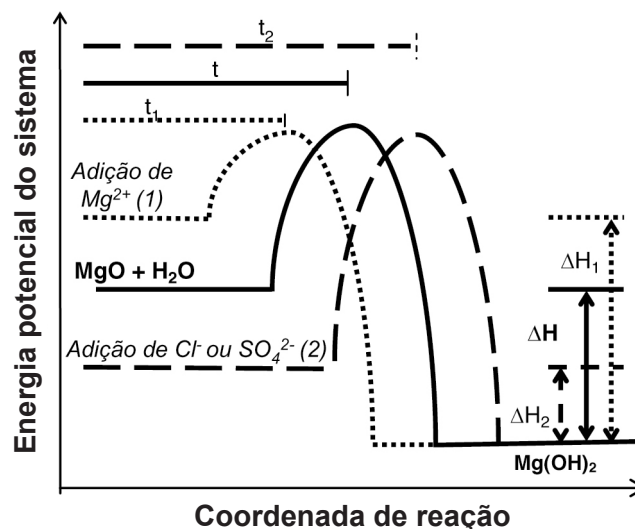


Figura 4: Representação esquemática da energia do sistema em função da coordenada de reação para a hidratação do MgO .

[Figure 4: Schematic representation of the system energy as a function of the reaction coordinate for the MgO hydration.]

durante a reação. Dessa forma, a adição de íons Mg^{2+} aumenta a energia inicial do sistema (reagentes), tornando-o mais instável termodinamicamente. A adição de ânions (Cl^- ou SO_4^{2-}), por outro lado, reduz a energia dos reagentes devido a diminuição da energia potencial da superfície da partícula.

A adição de Mg^{2+} gera um maior desprendimento de calor e conseqüentemente uma maior variação na entalpia do sistema (ΔH_1) enquanto a adição de ânions diminui a liberação de calor (ΔH_2) em relação ao sem aditivo (ΔH). O tempo até que se atinja a temperatura máxima, ou seja, o tempo para que a reação ocorra, é representado como uma variação na coordenada de reação: enquanto os íons

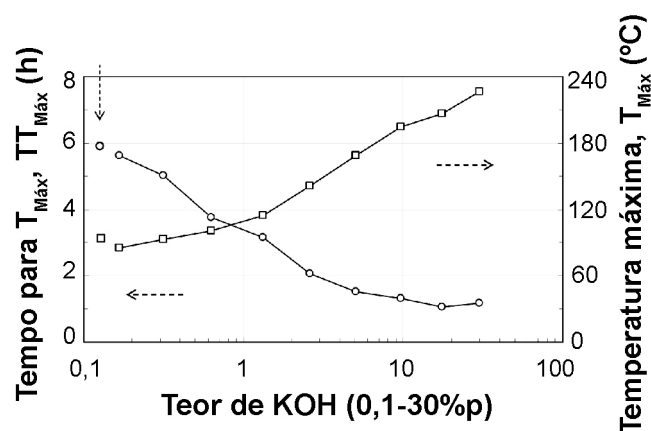


Figura 5: Tempo para a temperatura máxima ($TT_{Máx}$) e temperatura máxima ($T_{Máx}$) em função do teor de KOH .

[Figure 5: Time to attain maximum temperature ($TT_{Máx}$) and maximum temperature ($T_{Máx}$) as a function of the KOH concentration.]

Tabela II - Características das suspensões testadas e o impacto da adição dos diferentes aditivos (para teores acima de 1% p).
 [Table II - Characteristics of the suspensions tested and the effect of different additives (for amounts higher than 1wt%).]

Efeito / Aditivo	Supersaturação	Barreira protetora	EVA	TT _{Máx}	T _{Máx}
MgCl ₂	Sim (Mg ²⁺)	Sim (Cl ⁻)	Aumenta	Diminui	Aumenta
MgSO ₄	Sim (Mg ²⁺)	Sim (SO ₄ ²⁻)	Aumenta	Diminui	Aumenta
CaCl ₂	Não	Sim (Cl ⁻)	Diminui	Aumenta	Diminui
KOH	Sim (OH ⁻)	Não	Aumenta muito	Diminui muito	Aumenta muito

magnésio antecipam a reação (t_1), os ânions retardam a reação (t_2) em relação a reação sem aditivos (t).

Para isolar o efeito do aumento de íons comuns no sistema, excluindo o efeito de proteção aniônica, adicionou-se uma base solúvel (KOH) ao sistema, de modo que houvesse um aumento na força motriz da reação, sem o efeito protetor da barreira de ânions (Fig. 5). Pelo mesmo princípio do efeito do íon comum (antes observado pela adição de íons Mg²⁺), a adição de íons OH⁻ também favorece a formação e precipitação do Mg(OH)₂. Um resumo das condições das suspensões juntamente com os comportamentos apresentados é apresentado na Tabela II.

Sem o efeito da barreira de ânions, o aumento da concentração do íon comum (OH⁻, neste caso) acelerou a cinética da reação e tornou os danos causados por ela mais intensos. Esse efeito possui duas importantes implicações tecnológicas para a utilização de concretos refratários contendo MgO. 1) Os dois principais ligantes hidráulicos utilizados em concretos, os cimento de aluminato de cálcio e as aluminas hidratáveis, liberam grande quantidade de íons OH⁻ durante seu processo de hidratação. Como no caso da adição de KOH, esses íons poderiam acelerar a hidratação do MgO. 2) Adição de CaCl₂ reduziu a velocidade de reação, porém como se trata de uma adsorção física, essa proteção só pôde ser atingida com elevadas concentrações de sais (acima de 10%peso), o que inviabiliza sua utilização em concretos refratários. A utilização de compostos que se adsorvam quimicamente poderia levar a um maior nível de proteção contra a hidratação. Ambos os aspectos serão abordados em publicações futuras dos autores.

CONCLUSÕES

O conceito de deslocamento químico, mais especificamente o efeito do íon comum pôde ser aplicado no estudo da reação de hidratação do MgO e seus efeitos avaliados. De forma geral, aumentando-se a concentração do íon comum (Mg²⁺ 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 (MgCl₂ e MgSO₄) que aumentam a concentração de íons Mg²⁺ 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 Mg²⁺ (nesse caso, CaCl₂). 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.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e à Magnesita S. A. pelo suporte fornecido.

REFERÊNCIAS

- [1] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari, H. Sarpoolaky, C. Parc, "Castable Refractory Concrete", *Int. Mater. Rev.* **46**, 3 (2001) 145.
- [2] C. M. Peret, J. A. Gregolin, L. I. Faria, V. C. Pandolfelli, "Patent Generation and the Technological Development of Refractories and Steelmaking", *Refract. Appl. News* **12**, 1 (2007) 10.
- [3] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários", *Cerâmica* **62** (2006) 146.
- [4] Z. Ningsheng, H. Shuhe, Z. Sanhua, "Advances in Modern Refractory Castables", *China's Refractories* **13**, 2 (2004) 3.
- [5] A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida, "Magnesia raw materials with improved hydration resistance", *Taikabutsu Overseas* **17**, 2 (1996) 21.
- [6] A. Kitamura, K. Onizukak, K. Tanaka, "Hydration characteristics of magnesia", *Taikabutsu Overseas* **16**, 3 (1995) 3.
- [7] G.,K. Layden, G.,W. Brindley, "Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 11 (1963) 518.
- [8] R. Salomão, V.,C. Pandolfelli, "Hydration dehydration behavior of magnesia sinter in refractory castables", *Ceramics International* (2007) aceito.
- [9] V. S. Birchal, S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T.

Ciminelli, "A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia", *Can. J. Chem. Eng.* **79**, 4 (2001) 507.

[10] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, USA (1966) 139-145.

[11] K. R. Janowski, R. C. Rossi, "Mechanical degradation of MgO by water vapor", *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 8 (1968) 453.

[12] R. A. Wogelius, K. Refson, D. G. Fraser, G. W. Grime, J. P. Goff, "Periclase surface hydroxylation during dissolution", *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 9 (1995) 1875.

[13] V. S. Birchal, S. D. F. Rocha, V. S. T. Ciminelli, "The effect of magnesia calcination conditions on magnesia hydration", *Minerals Eng.* **13** (2000) 1629.

[14] P. J. Anderson, R. F. Horlock, J. F. Oliver, "Interaction of water with the magnesium oxide surface". *Trans. Faraday Soc.* **61**, 516 (1965) 2754.

[15] L. F. Amaral, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio", *Cerâmica* **53**, 328 (2007) 368-372.

[16] A. Vogel, *Química Analítica Qualitativa*, Editora Mestre Jou (1981) 93-100.

[17] K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee. "Hydration of refractory oxides in castable bond systems. I: Alumina, Magnesia, and Alumina-Magnesia Mixtures", *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 4 (2002) 495.

[18] R. Salomão, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables", *Ceram. Int.* **33**, 5 (2007) 803-810.

[19] I. R. de Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, *Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*, Fazendo Arte Editorial, S. Paulo, Brasil (2000) 33-37. (Rec. 18/07/07, Ac. 31/08/2007)