

## 8 Discussão dos resultados.

O comportamento termodinâmico da fase escória na totalidade dos pseudobinários investigados foi descrito em nível quantitativo através do emprego do modelo de Gaye et al. (1992). No que diz respeito aos cálculos dos diagramas de fases dos sistemas MgO-TiO<sub>2</sub>, MnO-TiO<sub>2</sub> e FeO-TiO<sub>2</sub>, resultados muito similares aos obtidos por Erickson e Pelton (1992) puderam ser detectados. Isto concorre para a equivalência entre o modelo de Pelton e Blander (1986) e o modelo proposto por Gaye et al. (1992), equivalência esta já esperada em função da similaridade entre as hipóteses simplificadoras utilizadas na construção de cada um dos modelos.

Em todos os sistemas os modelos de energia de Gibbs dos óxidos mistos necessitaram de correções entálpicas (correções para a entalpia de formação a 298 K) e ou entrópicas (correção para a entropia a 298 K). As correções aplicadas determinaram a ocorrência de desvios relativos em  $G_m$  (energia de Gibbs molar padrão) compatíveis com desvios calculados a partir de dados extraídos da literatura.

A correção das energias de Gibbs dos óxidos mistos se mostrou vital para a qualidade do diagrama de fases calculado. Pode-se dizer, portanto, que a qualidade da descrição termodinâmica final é sensível aos modelos de energia de Gibbs dos óxidos mistos. Neste contexto, desvios da ordem de 0.1% (1 KJ/mol) podem significar muito.

Deve-se notar, que a reotimização dos modelos de  $G_m$  dos óxidos mistos apenas pôde ser desenvolvida de maneira satisfatória mediante o emprego de informações consistentes a respeito das reações invariantes, das quais os mencionados óxidos participam. Tanto para o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, quanto para o sistema FeO-TiO<sub>2</sub>, a inclusão de reações de decomposição eutetóide nos arquivos de experimentos foi crucial para a qualidade do ajuste. Principalmente no caso do sistema FeO-TiO<sub>2</sub>, uma vez que a fase Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> é pouco conhecida. Em outras

palavras: o comportamento termodinâmico do óxido misto (estabilidade, diferentes formas cristalinas etc.) deve ser conhecido para uma ampla faixa de temperatura, tendo-se em mente a reotimização de sua energia de Gibbs.

No caso de uma descrição termodinâmica da fase escória fundamentada no modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye, a linha liquidus e os valores da atividade química são especialmente sensíveis aos modelos de energia de Gibbs empregados na descrição termodinâmica dos óxidos puros (“end-members”) no estado líquido. Isto se mostrou evidente nos cálculos desenvolvidos para o sistema MnO-TiO<sub>2</sub>.

Um bom indicativo da qualidade dos parâmetros otimizados consiste em se calcular o comportamento do sistema em regimes desconsiderados no momento da otimização. Neste caso, procura-se prever o comportamento do sistema. Para alguns sistemas, previsões adequadas se tornaram evidentes. No caso do sistema MnO-TiO<sub>2</sub>, dados de atividade química para patamares de coexistência a 1823 K e 1773 K puderam ser satisfatoriamente preditos. Em relação ao diagrama de fases do sistema FeO-TiO<sub>2</sub>, o mesmo pode ser dito no que tange alguns pontos medidos por Grau (1979) para a região TiO<sub>2</sub>-escória. Estes se mostram em concordância com a linha liquidus calculada, embora não tenham sido incluídos no arquivo de experimentos deste sistema.

Finalmente, convém mencionar as possíveis causas dos desvios observados entre as propriedades intensivas calculadas e os valores experimentais. Primeiramente, todos os sistemas estudados apresentam natureza pseudobinária, ou seja, decorrem de cortes em diagramas ternários. Estes cortes ou isopletas podem estar afastados em maior ou menor grau de uma linha de amarração (“tie-line”) do ternário. Como consequência, os dados de equilíbrio de fases envolvendo a escória não correspondem, rigorosamente falando, ao comportamento do sistema no equilíbrio, a menos que se considerem todas as formas oxidadas possíveis para os cátions dos diferentes elementos presentes.

Em uma escória real, diferentes estados de oxidação podem se fazer presentes, modificando-se a população de cátions na rede catiônica da escória, e, portanto, suas propriedades termodinâmicas. Ao se desprezar a existência de determinados cátions, incorporam-se erros aos parâmetros energéticos vinculados aos demais cátions presentes na solução. A presença de Mn<sup>+3</sup> no sistema MnO-TiO<sub>2</sub> estudado por Leusmann (1979) consiste em um interessante exemplo.

Empregando-se métodos clássicos de especiação química, determinou-se a fração molar de  $Mn^{+3}$  como sendo igual a 0.048. O Titânio pode ser encontrado nas formas +4 e +3 (Erickson e Pelton, 1992). A modelagem de uma escória contendo este elemento requer a investigação de pseudobinários contendo  $TiO_2$  e  $Ti_2O_3$ .

Finalmente, cada grandeza física passível de mensuração apresenta um erro associado, determinado pela natureza do método experimental utilizado. No caso de mensurações de temperatura, quanto maior o valor de temperatura medido, maior o erro vinculado à medida. Usualmente empregam-se termopares, os quais apresentam sua funcionalidade restrita a uma faixa de temperatura específica (Speyer, 1993). Elevando-se a temperatura, favorece-se a ocorrência de processos oxidativos responsáveis pela redução da vida útil do termopar (Speyer, 1993).

Tendo-se o interesse em modelar termodinamicamente a escória, o erro associado à medida de temperatura é especialmente importante, uma vez que a fase escória é estável para temperaturas usualmente acima de 1700 K. Nas otimizações desenvolvidas no presente trabalho, desvios absolutos em  $T$  iguais ou superiores a 10 K foram definidos, de maneira que os dados experimentais utilizados pudessem ser adequadamente descritos.

A composição da amostra também apresenta um erro associado. Isto se deve a dois fatores. Em primeiro lugar a precisão da balança empregada, e em segundo lugar o fato de, na prática, sempre ocorrer a presença de impurezas. O erro associado, neste caso, tende a ser menor que o erro envolvido na mensuração da temperatura. Balanças de elevada precisão se encontram disponíveis no mercado e materiais com elevada pureza podem ser sintetizados. Em todas as otimizações desenvolvidas no presente trabalho, desvios absolutos iguais a 0.05 foram considerados.

A atividade química é determinada usualmente de maneira indireta (ver procedimento discutido no tópico 3.3). Nas otimizações de dados de atividade química, desvios iguais a 0.05 foram assumidos, através dos quais ajustes quantitativos puderam ser alcançados. O método discutido em Rao Gaskel (1980b) (ver tópico 3.3) apresenta um erro estimado de magnitude igual a 0.03, perfeitamente compatível com o erro assumido no presente trabalho.

Além dos erros de natureza experimental, existem erros diretamente relacionados com a implementação dos modelos termodinâmicos para a energia

de Gibbs. Estes erros podem ser divididos em dois subgrupos, o primeiro constituído por erros vinculados às hipóteses simplificadoras utilizadas na construção do modelo, e o segundo constituído por erros vinculados às dificuldades numéricas de implementação computacional do modelo.

Dentro do contexto das aproximações inerentes à obtenção do modelo de Gaye et al. (1992) os seguintes pontos são relevantes. O cálculo da variação de energia de Gibbs de mistura configuracional sofre da mesma inconsistência atribuída por Gokcen (1986) à teoria quase-química de Guggenheim. A permutação de pares é conveniente, porém constitui um procedimento teoricamente inconsistente. As regras empregadas na redução do número de parâmetros energéticos interacionais são perfeitamente questionáveis. Espera-se que a introdução de funções empíricas lineares para a descrição da dependência composicional das energias de formação e interação intercelulares resolva apenas parcialmente o problema.

O modelo de Gaye et al. (1992) apresenta natureza consideravelmente não linear. Isto dificulta a implementação do critério de minimização da energia de Gibbs para reações onde a escória se faz presente. O algoritmo de Levenberg-Maquardt (Guill et al., 1981), pilar do método de otimização empregado pelo Thermocalc, é consideravelmente robusto. No entanto, em todas as otimizações desenvolvidas, pôde-se observar significativa sensibilidade em relação ao valor inicial dos parâmetros energéticos. Neste contexto, pode-se questionar se o ponto de mínimo encontrado apresenta natureza local ou global. A existência de mínimos locais introduz erros na modelagem, pois o desvio na propriedade a ser calculada (atividades químicas, temperatura etc.) é compensado através de uma perturbação numérica desnecessária nos parâmetros estimados..

A seguir serão discutidos os resultados pertinentes a cada um dos pseudobinários estudados.

### **8.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

Pode-se observar no diagrama da figura (37) uma excelente concordância entre a linha liquidus calculada e os dados experimentais reportados em Seifert et al. (2001). Apenas para um ponto na região de coexistência Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-escória e para

um dos pontos da região de coexistência  $\text{TiO}_2$ -escória o desvio da temperatura calculada em relação ao valor experimental se apresentou superior ao desvio especificado no arquivo de experimentos (20 K). Estes pontos, no entanto, indicam tendências para linha liquidus inconsistentes com a disposição dos demais pontos experimentais presentes.

Todas as reações invariantes do sistema puderam ser adequadamente descritas. A excelente concordância entre experimento e cálculos termodinâmicos computacionais apenas pôde ser alcançada, permitindo-se a perturbação da energia de Gibbs do óxido  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . A inclusão de um experimento para a reação eutetóide de decomposição do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) foi fundamental nesta otimização. Igualmente vital se mostrou à inclusão de parâmetros de perturbação entálpica e entrópica para a correção da energia de Gibbs do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Sem essas características a convergência para o eutético da região rica em  $\text{TiO}_2$  e para a fusão congruente do composto  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  se torna extremamente difícil. O desvio relativo associado à energia de Gibbs do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (ver figura 38) se mostrou, na faixa entre 298 K e 2133 K, como sendo da ordem de 1%, sendo perfeitamente compatível com o desvio médio calculado através da comparação de valores de energia de Gibbs extraídos de Barin (1989) e Barin et al. (1977), revelando uma discrepância média da ordem de 18 KJ/mol, ou seja, um desvio relativo da ordem de 1%, assumindo-se que a energia de Gibbs molar do óxido apresenta ordem de grandeza de magnitude  $1.10^6$  J/mol.

O diagrama otimizado por Seifert et al. (2001) (ver figura 27) se mostrou equivalente ao diagrama calculado no presente trabalho. O modelo empregado por Seifert et al. (2001) para a descrição termodinâmica da escória não foi divulgado. No entanto, a obtenção, de maneira independente, de cálculos termodinâmicos de qualidade similar concorre para consistência do comportamento termodinâmico modelado no presente trabalho.

A única grande diferença entre o diagrama otimizado por Seifert et al. (2001) e o diagrama calculado no presente trabalho diz respeito consideração, na última referência, da possibilidade de formação de uma solução sólida entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . A solubilidade máxima do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no  $\text{TiO}_2$  apresenta um valor máximo de 1.5% em termos molares.

A hipótese de que o  $\text{TiO}_2$  é estequiométrico, no entanto, em nada alterou a capacidade de se calcular quantitativamente o eutético envolvendo este composto.

Os pontos da linha liquidus associados à coexistência  $\text{TiO}_2$ -escória também se apresentam significativamente próximos aos da linha liquidus calculada. Pode-se dizer, portanto, que, enquanto a solubilidade máxima de um óxido puro (“end-member”) no outro não for muito expressiva, considerá-los estequiométricos em nada alterará a capacidade de reprodução quantitativa do diagrama de fases experimental para as reações onde estes compostos se façam presentes.

## 8.2. MgO-TiO<sub>2</sub>.

Todas as reações invariantes reportadas em Woermann et al. (1969) para o sistema MgO-TiO<sub>2</sub> foram quantitativamente calculadas (ver figuras 39 e 40). O desvio composicional máximo se mostrou em módulo igual a 0.009. O máximo desvio na temperatura apresentou magnitude igual a 2 K.

A qualidade da otimização proveniente do presente trabalho se assemelha significativamente à qualidade da otimização desenvolvida em Erickson e Pelton (1992). Isto reforça a equivalência entre as capacidades descritivas dos modelos de Pelton e Blander (1986) e Gaye et al. (1992).

Os desvios relativos em  $G_m$  (ver gráficos das figuras 41, 42 e 43) apresentaram magnitudes médias da ordem de 0.1%, ou seja, em termos absolutos aproximadamente 1 KJ/mol, para a faixa de temperatura entre 298 K e 6000 K. Os desvios reportados em Chase et al. (1985) referentes à determinação calorimétrica da entalpia a 298 K dos mencionados óxidos se mostram, em termos relativos, consistentes com os desvios em  $G_m$  observados no presente trabalho (ver tabela 18).

Finalmente, as reações de decomposição eutetóide dos óxidos  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  e  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  foram quantitativamente calculadas, mesmo diante da hipótese de que as fases envolvidas são estequiométricas. As temperaturas calculadas para cada uma destas reações apresentaram desvios inferiores a 1K em relação aos valores calculados por Wechsler e Navrotsky (1984).

### 8.3. MnO-TiO<sub>2</sub>.

Os dados referentes à linha liquidus do sistema MnO-TiO<sub>2</sub> exibem considerável dispersão no que diz respeito à região do diagrama de fases rica em TiO<sub>2</sub>. Isto fica evidente uma vez comparando-se os valores reportados por Leusmann (1979) e Otha e Morita (1999). No entanto, a linha liquidus calculada se coloca entre os dois conjuntos de pontos, ou seja, não tendendo nem a um nem a outro (ver figura 44). Isto seria um indicativo de que o diagrama deve ser mais bem estabelecido para esta região de coexistência.

A qualidade da otimização para a região rica em MnO se mostrou, em contrapartida, superior à qualidade da otimização para a região rica em TiO<sub>2</sub>. Os dados da linha liquidus na região rica em MnO parecem mais bem estabelecidos, uma vez que dados de diferentes fontes, ao serem comparados entre si, aparentam descrever a mesma tendência para o comportamento termodinâmico.

A temperatura do eutético *escória* = TiO<sub>2</sub> + MnTiO<sub>3</sub> pôde ser quantitativamente descrita. A composição, no entanto, exibe um desvio significativo (+0.03). Deve-se considerar que este desvio se encontra dentro da faixa de variação especificada no arquivo de experimentos do pseudobinário (0.05 para mais ou para menos). Convém mencionar ainda que Erickson e Pelton (1992) encontraram um desvio ainda maior para composição do referido eutético (+0.06).

Todos os dados experimentais reportados por Leusmann (1979) para a região intermediária do diagrama puderam ser quantitativamente descritos. Isto estendendo-se tanto à linha liquidus quanto ao eutético envolvendo os óxidos MnTiO<sub>3</sub> e Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

A temperatura do eutético *escória* = MnO + Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> pôde ser quantitativamente descrita. Por outro lado, a composição otimizada se apresenta sensivelmente distinta (desvio igual a +0.04) do valor experimental inserido no arquivo de experimentos do sistema. Semelhante desvio foi igualmente observado por Erickson e Pelton (1992), sendo o mesmo igual a +0.05.

A modificação da entropia de fusão do MnO, de maneira a se poder calcular uma temperatura de fusão idêntica à reportada em Erickson e Pelton (1992), determinou uma ligeira modificação no diagrama de fases calculado (ver figura 45).

A linha liquidus se deslocou de tal maneira que os desvios em relação aos pontos experimentais se tornaram ligeiramente maiores. Portanto, a qualidade do diagrama de fases calculado é sensível aos modelos de energia de Gibbs dos óxidos extremos líquidos. Deve-se considerar que as energias de Gibbs do MnO líquido associadas às propostas SUB94 e “SUB94-novo” (ver tópico 7.3) se apresentam como praticamente idênticas (ver tabela 26).

Modelo	$G_m^{\circ}(298, \text{MnO}, l)$ (J/mol)	$G_m^{\circ}(6000, \text{MnO}, l)$ (J/mol)
SUB94	-356241.281	-1513216.875
SUB94-Novo	-356029.406	-1508950.875

Tabela 26: Comparações entre diferentes propostas para a energia de Gibbs do MnO líquido.

As atividades químicas calculadas para o sistema MnO-TiO<sub>2</sub> se mostram consideravelmente próximas dos valores experimentais inseridos no arquivo de experimentos (ver figuras 46, 47, 48 e 49). Um ou outro ponto apresentou desvio em relação ao valor experimental superior ao especificado (0.05 para cima ou para baixo). Estes pontos, quando comparados com a tendência global, evidenciam certa inconsistência em relação aos demais pontos inseridos no diagrama.

De acordo com o que foi discutido no tópico (3.3) as composições extraídas de Rao e Gaskel (1981c) não representam valores de equilíbrio. No entanto, como a totalidade dos dados experimentais extraídos desta última referência foram quantitativamente descritos, pode-se concluir que as discrepâncias entre as composições utilizadas nas otimizações e os valores reais de equilíbrio apresentam magnitude desprezível, dentro do contexto dos cálculos aqui desenvolvidos.

Os dados de Rao e Gaskel (1981c) para  $T = 1773$  K (ver figura 46) evidenciam um patamar na região rica em TiO<sub>2</sub>, decorrente do equilíbrio TiO<sub>2</sub>-escória. Pode-se observar, no entanto, que o valor experimental da atividade do MnO referente a este patamar se encontra, nos dois casos, significativamente próximo do valor calculado. O mesmo vale para o patamar associado à mesma condição de coexistência a 1823 K. Neste caso, o valor calculado para a atividade do MnO se encontra ainda mais próximo do valor experimental.

O gráfico para  $T = 1823$  K exibe (ver figura 47), além do patamar mencionado, um patamar adicional para a região rica em MnO, característico da

coexistência MnO-escória. Dos três pontos experimentais representativos deste patamar, dois deles se encontram consideravelmente próximos do patamar predito.

As atividades químicas determinadas a 1873 K por Martin e Bell (1974) puderam ser também quantitativamente calculadas (ver figura 49). Dois pontos do conjunto inserido no arquivo de experimentos se distanciam de maneira mais pronunciada da curva calculada. Estes, no entanto, demonstram significativa inconsistência em relação aos demais pontos inseridos no diagrama,

Outro fato importante diz respeito à sensibilidade térmica das atividades químicas calculadas para este sistema. Pôde-se observar (ver figura 48), que uma variação de 50K determina uma pequena perturbação nos valores de atividade química calculados.

O desvio relativo em  $G_m$  para o óxido  $MnTiO_3$  (ver figura 50) apresentou ordem de grandeza igual a 0.01% , ou seja, 0.1 KJ/mol em termos absolutos, no intervalo de temperatura entre 298 K e 6000 K. No mesmo intervalo, observou-se, no que diz respeito ao óxido  $Mn_2TiO_4$  (ver figura 51), um desvio médio relativo em  $G_m$  da ordem de 0.1%, ou seja, 1 KJ/mol em termos absolutos. A comparação de valores de  $G_m$  reportados em Barin (1989) e Barin et al. (1977) evidenciou, para o composto  $MnTiO_3$ , um desvio energético médio da ordem de 1 KJ/mol. Para o composto  $Mn_2TiO_4$ , este desvio se mostrou igual a 4 KJ/mol. Portanto, em ambos os casos os desvios energéticos obtidos da literatura se apresentam em perfeita concordância com os desvios obtidos no presente trabalho.

#### **8.4. FeO-TiO<sub>2</sub>.**

A descrição dos pontos da linha liquidus reportados por Grau (1979) se mostrou quantitativa (ver figuras 52 e 53). Para a região  $TiO_2$ -escória, pode-se observar ainda, que os três pontos de Grau (1979) não incluídos na otimização se apresentam bastante próximos da linha liquidus calculada. Isto demonstra relativa capacidade preditiva para esta região de coexistência.

As reações invariantes reportadas por Grau (1979) também puderam ser quantitativamente calculadas. Atenção especial deve ser dada às reações envolvendo a fase  $FeTi_2O_5$ . Esta fase não se encontrava incluída nos bancos de dados do programa Thermocalc. Optou-se, por empregar o modelo de energia de

Gibbs reportado em Erickson e Pelton (1992), sendo o mesmo fruto do procedimento de estimação de  $C_p^0$  apresentado por Berman e Brown (1985).

Empregando-se a temperatura de decomposição eutetóide reportada por Turnbull et al. (1974) como informação orientadora na reotimização da energia de Gibbs do  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ , puderam-se calcular quantitativamente todas as reações das quais o mesmo faz parte.

As reações invariantes reportadas por MacChesney e Muan (1961), com exceção do eutético *escória* =  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , puderam ser quantitativamente otimizadas. Em relação ao eutético, o expressivo desvio observado ocorre na temperatura (-30 K) e não na composição. Em Erickson e Pelton (1992) reporta-se um desvio composicional de magnitude +0.05, porém, uma temperatura bastante consistente com o valor reportado por MacChesney e Muan (1961).

Em Erickson e Pelton (1992) considerou-se o  $\text{FeO}$  como não estequiométrico. A solubilidade máxima do  $\text{TiO}_2$  no  $\text{FeO}$  reportada no diagrama calculado pelos últimos autores é igual a 0.07% em termos molares, valor este muito pouco significativo. Em função dos excelentes resultados reportados para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , onde se considerou o  $\text{TiO}_2$  como estequiométrico (de acordo com Seifert et al. (2001) a solubilidade máxima do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no  $\text{TiO}_2$  apresenta magnitude igual a 1.5%), leva o presente autor a concluir que não seja esta a causa para o desvio observado entre a temperatura calculada e o valor reportado por MacChesney e Muan (1961) para esta reação. Além disso, a consideração do  $\text{FeO}$  como não estequiométrico não permitiu que Erickson e Pelton (1992) descrevessem de maneira quantitativa o eutético, uma vez que, embora a temperatura calculada seja idêntica ao valor experimental, a composição calculada se afasta consideravelmente do reportado.

Alguns testes adicionais demonstraram que a perturbação da energia de Gibbs molar do  $\text{FeO}$  líquido, sem atentar para o ponto de fusão deste composto, permitiu uma excelente concordância com as propriedades intensivas experimentais reportadas para o mencionado eutético. A temperatura de fusão, no entanto, apresentou um deslocamento da ordem de 100 K. Este procedimento arbitrário não apresenta, no entanto, nenhuma justificativa termodinâmica, uma vez que o erro associado ao ponto de fusão da Wustita não se encontra bem

estabelecido. Acredita-se que a consideração da coexistência de duas formas oxidadas para o Fe,  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , resolveria o problema.

Os dados de atividade química reportados por Ban-Ya et al. (1980) e Martin e Bell (1982) puderam ser quantitativamente calculados (ver figura 54). A atividade química calculada apresenta pequena sensibilidade em relação à temperatura, dado que a curva obtida para 1748 K permitiu a adequada descrição dos dados obtidos por Ban-Ya et al. (1980), obtidos a 1643 K. Semelhante fenômeno já havia sido detectado por Pelton e Blander (1986) e pode ser aqui reforçado, pois o mesmo comportamento térmico foi detectado em dois sistemas quimicamente distintos, FeO-TiO<sub>2</sub> e MnO-TiO<sub>2</sub>.

Os desvios relativos em  $G_m$ , para os óxidos FeTiO<sub>3</sub> (ver figura 55), Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (ver figura 56) e FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ver figura 57), apresentaram ordem de grandeza igual 0.1%, ou seja, 1 KJ/mol, para a faixa entre 298 K e 6000 K. Comparações entre valores de  $G_m$  reportados por Barin (1989) e Barin et al. (1977) para o óxido FeTiO<sub>3</sub> evidenciam um desvio energético médio de magnitude igual a 7 KJ/mol, em perfeita concordância com a ordem de grandeza observada no presente trabalho para este composto.