

2 O pseudo binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$

Parte dos trabalhos a respeito do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ apresentam como motivação a síntese do óxido Al_2MnO_4 . A maioria, no entanto, tem a avaliação de propriedades termodinâmicas e o estudo do diagrama de fases como foco principal.

2.1 Síntese do óxido Al_2MnO_4

A técnica de sinterização permite que misturas de óxidos no estado sólido sejam produzidas. Nesta técnica, os componentes são pulverizados e intimamente misturados. Em seguida pastilhas são confeccionadas e mantidas em temperatura apropriada para que o sistema alcance o estado de equilíbrio de interesse [3].

O manganês é um metal de transição que apresenta múltiplos estados de oxidação (+2, +3, +4, e +7). O estado de valência igual a dois pode ser estabilizado controlando-se apropriadamente a concentração de oxigênio na atmosfera. O controle ineficiente deste parâmetro é uma fonte importante de erros no estudo de sistemas contendo este tipo de elemento [4].

Saadt [5] empregou uma prensa na sinterização envolvendo quantidades equimolares de Al_2O_3 e MnO . As pastilhas eram inseridas em cadinhos de grafite e mantidas sob pressão a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. O grafite reagia com o oxigênio da atmosfera, formando uma atmosfera redutora e, em última instância, favorecendo a estabilização do manganês no estado de oxidação +2. A pressão permite a redução da porosidade do produto final. O autor demonstrou ser possível a síntese do óxido Al_2MnO_4 . Erros na medida das massas dos óxidos elementares determinaram a ocorrência de um pequeno excesso de Al_2O_3 . O parâmetro de rede determinado via análise do difratograma apresentou um valor igual a 8.217 ± 0.017 ângstrons.

Novokahatski [6] sintetizou amostras de Al_2MnO_4 via sinterização de misturas estequiométricas de Al_2O_3 e MnO . O MnO foi obtido via calcinação do carbonato MnCO_3 em corrente de CO a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. O carbonato se decompõe gerando MnO e CO_2 . A pressão parcial de O_2 tende então a aumentar pela decomposição do CO_2 em CO e O_2 . Injetando-se CO , o equilíbrio é deslocado no sentido de consumo do O_2 presente, estabilizando o MnO produzido. Pastilhas de MnO e Al_2O_3 intimamente misturados foram mantidas em atmosfera de CO na mesma temperatura, e após trinta horas o óxido Al_2MnO_4 foi obtido. O parâmetro de rede encontrado apresentou um valor igual a 8.211 ± 0.002 ângstrons.

2.2 Diagramas de fases

Novokahatski [6] estudou experimentalmente alguns pontos da linha líquidus do sistema Al_2O_3 - MnO . Misturas estequiométricas de Al_2O_3 , MnO e Al_2MnO_4 foram aquecidas em atmosfera de argônio purificado ou hidrogênio desidratado até a fusão. Mediante o emprego de argônio e hidrogênio, a pressão parcial de O_2 nas vizinhanças da amostra pôde ser suficientemente reduzida. Os dados obtidos indicaram que o óxido Al_2MnO_4 se funde de maneira congruente e forma dois equilíbrios eutéticos, um na região rica em Al_2O_3 e outro na região rica em MnO . A temperatura de fusão do Al_2MnO_4 apresentou um valor igual a 1850 ± 15 °C. No entanto, de acordo com uma investigação realizada anteriormente por Hey et al. [7], o óxido Al_2MnO_4 deve se decompor periteticamente em 1560 °C. Na ocasião o autor empregou uma atmosfera contendo nitrogênio. A contaminação por oxigênio leva à decomposição do Al_2MnO_4 em Mn_3O_4 e Al_2O_3 . Como a temperatura de fusão do Mn_3O_4 apresenta um valor próximo a 1560 °C, pode-se dizer que nos experimentos de Hey et al. [7] o nitrogênio empregado não foi purificado de maneira satisfatória, fazendo com que oxigênio residual se fizesse presente [6].

Olsen e Heynert [8] obtiveram pontos da linha líquidus de misturas dos óxidos Al_2O_3 , MnO , e FeO , equilibradas em cadinhos de alumina. As amostras eram aquecidas até uma dada temperatura, em que permaneciam até o estabelecimento do equilíbrio, sendo resfriadas rapidamente em seguida. A microestrutura era então analisada via microscopia óptica. Os autores estudaram misturas, nas quais a fração mássica de FeO era igual ou superior 20%; a extrapolação dos dados até a condição em que a fração mássica deste componente é igual a zero permitiu a obtenção de estimativas para pontos da líquidus do sistema Al_2O_3 – MnO . Olsen e Heynert [8] detectaram a presença de duas reações invariantes, uma na região rica no componente Al_2O_3 (1993 ± 15 K) e outra na região rica em MnO (1793 ± 15 K). Os dados sugerem que o óxido duplo Al_2MnO_4 se funde de forma incongruente em uma reação peritética em torno de 1993 ± 15 K, e forma um eutético na região rica em MnO de isoterma em torno de 1793 ± 15 K. A decomposição peritética é consistente com a observação de Hey et al. [7]. Novamente, um controle deficiente da concentração de oxigênio pode ter contribuído para a decomposição parcial do óxido duplo, influenciando a interpretação dos resultados.

Jacob [9] determinou pontos do diagrama de fases empregando duas condições atmosféricas distintas: vácuo e misturas de Ar e O_2 . Nos experimentos com injeção de O_2 , a pressão parcial deste componente foi monitorada empregando-se uma solução sólida de CaO e ZrO_2 .

O diagrama proposto por Jacob [9] pode ser contemplado na Fig. (1). A temperatura de fusão congruente do Al_2MnO_4 apresentou um valor igual a $1840 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$, consistente com o valor medido por Novokahatski [6].

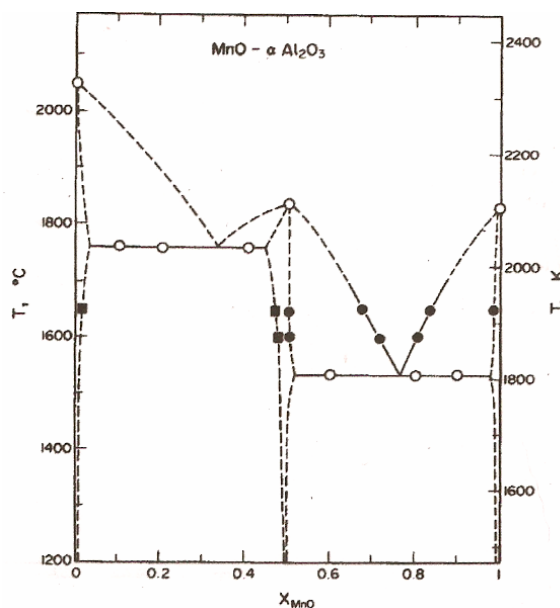


Fig. 1 Diagrama de fases do pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ [1]

Os experimentos no forno a vácuo permitiram determinar as temperaturas características do diagrama (discos brancos), bem como também a composição dos líquidos eutéticos. As medidas composicionais foram feitas com um microscópio eletrônico de varredura via EPMA (electron microprobe analysis). Os experimentos no forno com misturas de Ar e O_2 permitiram a obtenção de pontos da líquidus e solidus na região rica em MnO (discos pretos). Após o equilíbrio na temperatura desejada e subsequente resfriamento, seções das amostras foram analisadas no MEV e a composição das fases presentes determinadas via EPMA. A pressão parcial de oxigênio variou entre 10^{-6} e 10^{-5} atm.

Jacob [9] detectou pequena solubilidade do Al_2O_3 na estrutura do MnO. Adicionalmente, a composição do líquido no ponto eutético se mostrou consistente com o experimento realizado no forno a vácuo. Desta forma, para essa faixa de pressões parciais, é desprezível a influência da presença de Mn^{+3} sobre os dados experimentais obtidos.

Jacob [9] equilibrou ainda manganês metálico e monóxido de manganês em um cadinho de alumina selado a 1924 K . Após o equilíbrio o sistema foi rapidamente resfriado e seccionado transversalmente. A seção transversal foi observada ao MEV, detectando-se cristais de Al_2MnO_4 no espaço entre o metal e as paredes do cadinho. A composição em Mn, Al, e O nos cristais e nas paredes revelaram a existência de um equilíbrio no

estado sólido, onde pequena quantidade de manganês se encontra presente no Al_2O_3 , e o óxido duplo apresenta deficiência de manganês em sua estrutura (quadrados pretos). O manganês deixa a rede do Al_2MnO_4 e se estabiliza na rede do Al_2O_3 .

2.3

Propriedades termodinâmicas

Os estudos desenvolvidos até a presente data visando à obtenção de valores de propriedades termodinâmicas do sistema Al_2O_3 -MnO têm se concentrado na determinação da atividade química do óxido MnO na fase escória.

Sharma e Richardson [10] obteve dados de atividade química do óxido MnO a 1924 K, estabelecendo-se, em atmosfera controlada, o equilíbrio entre a fase escória e um fio de platina. Empregando-se dados de atividade química da platina na liga Pt - Mn, pode-se calcular indiretamente a atividade química do MnO na fase escória. Vazões de CO e CO_2 são fixadas de forma a controlar a pressão parcial de O_2 em uma faixa tal que o manganês se encontre exclusivamente no estado +2.

Jacob [9] empregou rota semelhante à utilizada por Sharma e Richardson [10] para a obtenção de valores de atividade química do MnO em 1873 K e 1924 K. O autor teve o cuidado de reavaliar experimentalmente a atividade química do manganês na liga Pt - Mn, fato este que concorre para sua superior credibilidade. Os valores de atividade determinados por Sharma e Richardson [10] aparentam estar sistematicamente acima dos valores calculados por Jacob [9]. Isso apresenta um significativo impacto na energia e Gibbs de mistura da escória líquida, fazendo com que os valores de energia de Gibbs de mistura a 1924 K calculados por Jacob [9] sejam consideravelmente mais negativos que os valores reportados por Sharma e Richardson [10] na mesma temperatura.

2.4

Avaliação termodinâmica preliminar do sistema Al_2O_3 - MnO

De maneira a se testar a qualidade dos dados termodinâmicos disponíveis na literatura para o sistema Al_2O_3 -MnO, otimizou-se a energia de Gibbs da fase escória de duas formas distintas. Na primeira, empregaram-se os dados de atividade química determinados por Sharma e Richardson [10] e Jacob [9], em conjunto com os dados de diagrama de fases obtidos por Jacob [9]. Na segunda, os mesmos dados de atividade química foram utilizados, empregando-se a composição eutética na região rica em MnO determinada por Jacob [9], em conjunto com os dados de diagrama de fases levantados por Olsen e Heynert [8] na região Al_2MnO_4 - escória. No ajuste, todos os sólidos foram considerados estequiométricos e a energia de Gibbs da fase escória foi modelada de

acordo com o modelo celular de Kapoor-Frohberg-Gaye [11]. Os parâmetros ajustáveis da fase escória consistem na energia de formação de células do tipo $\text{Al}^{+3} - \text{O}^{-2} - \text{Mn}^{+2}$ ($W_{\text{Al,Mn}}$), e a energia de interação entre células $\text{Al}^{+3} - \text{O}^{-2} - \text{Mn}^{+2}$ e $\text{Al}^{+3} - \text{O}^{-2} - \text{Al}^{+3}$ ($E_{\text{Al,Mn}}$). Os modelos para os óxidos estequiométricos cristalinos e no estado líquido foram extraídos do banco de dados SSUB3, disponível junto ao programa Thermocalc. Nos ajustes, os dados de atividade química obtidos por Jacob [9] receberam maior peso em relação aos dados determinados por Sharma e Richardson [10].

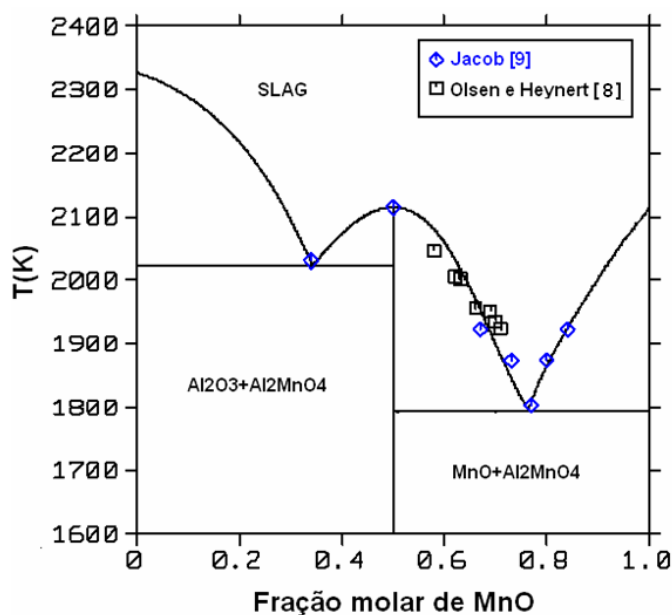


Fig. 2 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (fusão congruente)

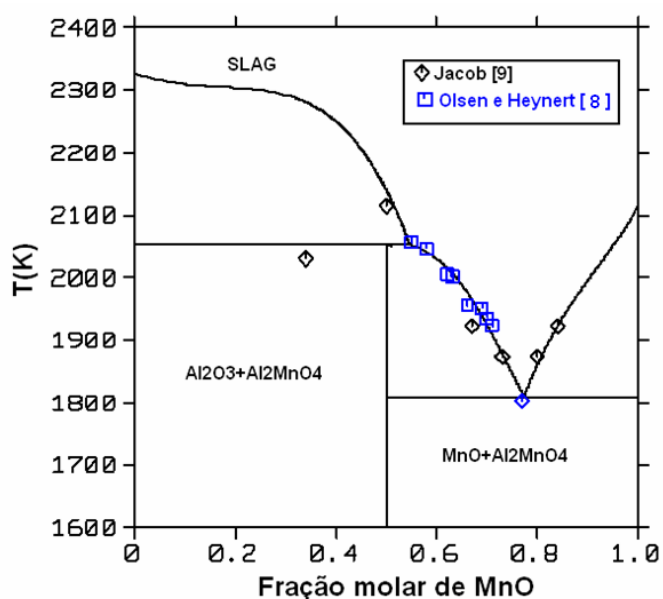


Fig. 3 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (decomposição peritética)

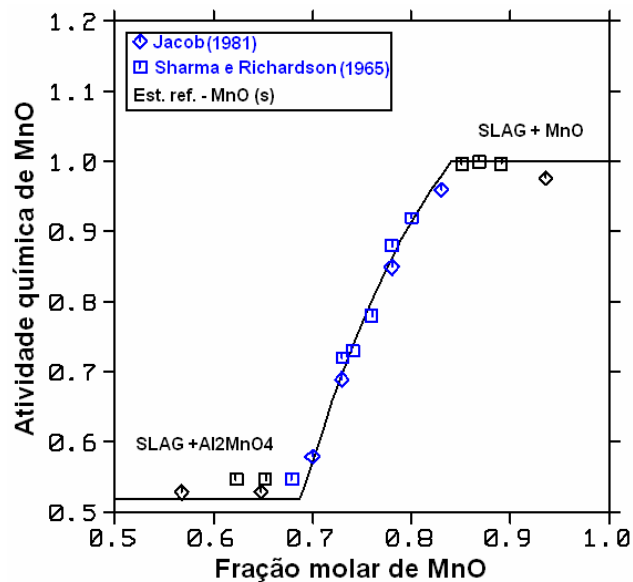


Fig. 4 Atividade química do MnO na escória em 1923 K (fusão congruente)

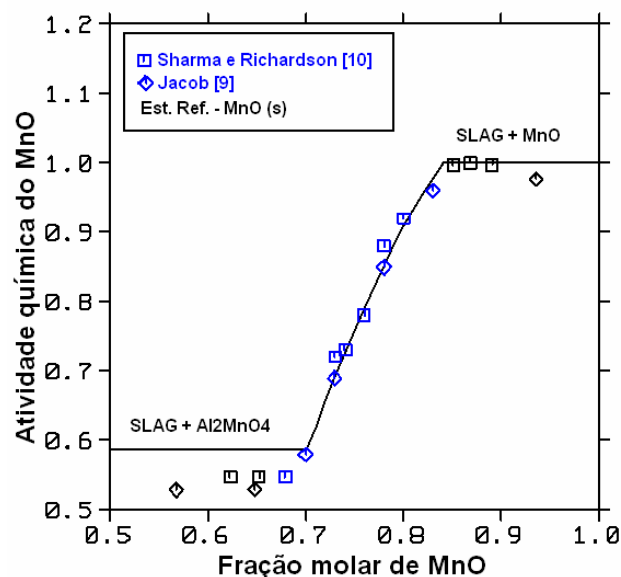


Fig. 5 Atividade química do MnO na escória em 1923 K (decomposição peritética)

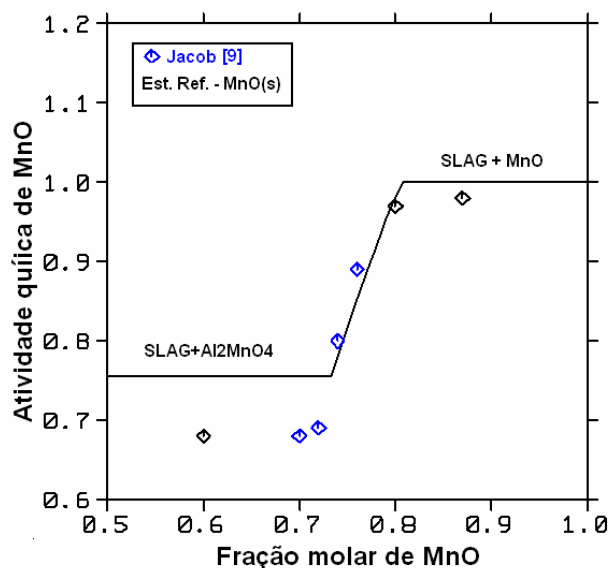


Fig. 6 Atividade química do MnO na escória em 1873 K (decomposição peritética)

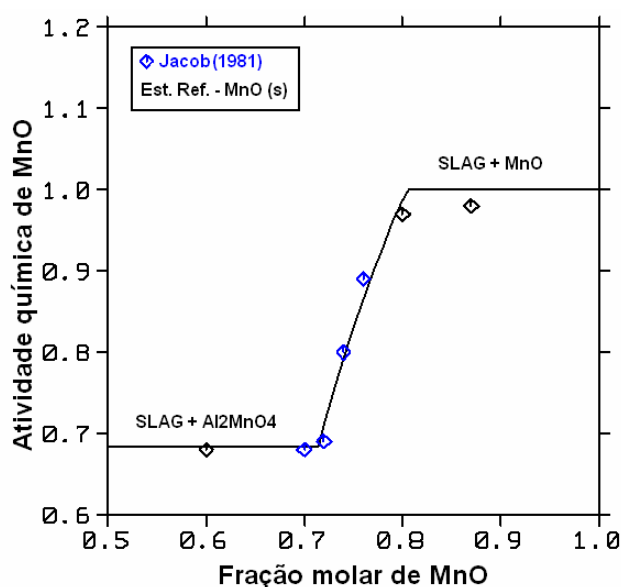


Fig. 7 Atividade química do MnO na escória em 1873 K (fusão congruente)

Tab. 1 Parâmetros ajustados

$E_{Mn,Al}$	$W_{Mn,Al}$	Correção $G_{Al_2MnO_4}$	Ajuste
$-26155+24832.X_{Al}$	$-48369-39497.X_{Al}$	-58325	Fusão congruente
$-6752+43313.X_{Al}$	$-13449-32081.X_{Al}$	$-5541+0.00978T$	Peritético

Os dados experimentais concordam em nível quantitativo com os valores calculados, como atestam as Fig. (2), (3), (4), (5), (6), e (7). Apenas os pontos em azul foram utilizados no ajuste. Os parâmetros estimados durante o ajuste podem ser contemplados na Tabela (1).

Pode-se perceber que a energia de Gibbs do óxido Al_2MnO_4 recebeu correções significativas no caso do ajuste fundamentado na fusão congruente do mesmo composto. Dois fatos podem explicar semelhante perturbação. Em primeiro lugar, não existem dados termodinâmicos publicados para o óxido em questão na forma estequiométrica. Em segundo lugar, existem indícios de que o composto apresenta considerável desordem catiônica em temperaturas acima de $1600^{\circ}C$ [9], fato este capaz de alterar significativamente sua energia de Gibbs. Erros na energia de Gibbs do óxido são incorporados à energia de Gibbs da fase escoria, pois ambas são ajustadas simultaneamente. Isso dificulta a aplicação dos parâmetros binários na descrição de sistemas de maior ordem.

Até o presente momento, não existe nenhuma proposta na literatura que contemple o efeito da desordem catiônica sobre a energia de Gibbs do Al_2MnO_4 . Esta abordagem requer o conhecimento preciso da energia de Gibbs da forma estequiométrica. Para a construção dessa função, são necessários, dados de entropia molar a 298 K, entalpia molar de formação, bem como também de um modelo capaz de descrever a capacidade térmica à pressão constante do zero absoluto até temperaturas elevadas.

Embora as correções realizadas para a energia de Gibbs do Al_2MnO_4 no ajuste envolvendo a decomposição peritética sejam significativamente inferiores, não existe, a priori, nenhum motivo que levem ao favorecimento desses últimos dados; patamares de atividade química calculados a partir do ajuste considerando a fusão congruente se encontram consistentes com os valores determinados por Jacob [9], enquanto os patamares calculados com os parâmetros ajustados considerando-se a existência da decomposição peritética exibem valores maiores em ambas as temperaturas estudadas (Fig. 4, 5, 6, e 7). Adicionalmente, os parâmetros da fase escória determinados nesse ajuste conferem à linha liquidus na região rica em Al_2O_3 significativa inflexão, característica de uma reação tipo decomposição spinodal. Até o presente momento não existem dados experimentais que dêem respaldo a este tipo de fenômeno para o pseudo-binário em questão.

Kubaschewski [12] apresenta valores estimados para a entropia molar do Al_2MnO_4 a 298.15 K e entalpia de formação a partir dos óxidos elementares, sendo esses respectivamente iguais a $105.44 \pm 10.46 \text{ J/mol.K}$ e $-46024 \pm 12.6 \text{ KJ/mol}$. Considerando-se como referência a temperatura de 1800 K (limite inferior aproximado para a liquidus do presente sistema), e somando-se os desvios entrópico e entálpico propostos por Kubaschewski [12], tem-se um desvio na energia de Gibbs da mesma ordem de grandeza da correção utilizada no ajuste considerando a ocorrência da fusão congruente. Um valor mais preciso para a entropia do óxido a 298.15 K poderia ser obtido diante da disponibilidade de dados de capacidade térmica em baixas temperaturas, ainda ausentes na literatura. Não existem também dados de capacidade térmica do espinélio Al_2MnO_4 em temperaturas elevadas, igualmente importantes para a construção de um modelo de energia de Gibbs válido da temperatura ambiente até a fusão congruente da fase.

O modelo de capacidade térmica presente no banco SSUB3, por exemplo, foi muito provavelmente obtido mediante a combinação linear de modelos para a capacidade térmica dos compostos MnO e Al_2O_3 , conforme os dados apresentados na Fig. (8).

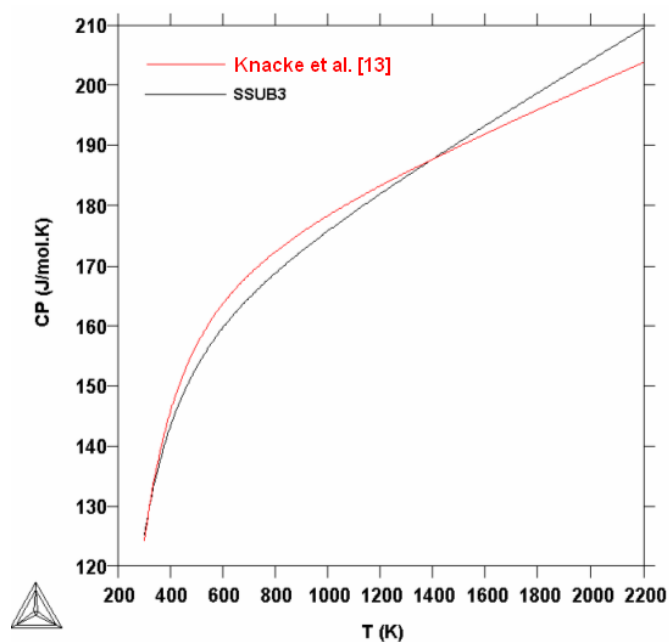


Fig. 8 Capacidade térmica molar do óxido Al_2MnO_4

A Fig. (8) retrata a comparação entre o valor de capacidade térmica molar do óxido Al_2MnO_4 obtido mediante o somatório dos modelos para o MnO e Al_2O_3 extraídos de Knacke et al. [13], e valores calculados com o modelo do banco SSUB3. Pode-se perceber que estes são equivalentes no que tange uma precisão igual ou inferior a 3% a 2400 K. Na faixa entre 298.15 e 1400 K a discrepância entre os modelos de C_p é igual ou inferior a 1.5%. Acredita-se que mediante uma melhoria na descrição da energia de Gibbs do espinélio Al_2MnO_4 menores serão as correções aplicadas em sua energia de Gibbs durante a avaliação termodinâmica do sistema Al_2O_3 - MnO . Um passo importante nesta direção consiste em se obter dados de capacidade térmica do referido composto, tanto em elevadas temperaturas, quanto em temperaturas inferiores a 298.15 K.