

6 Reavaliação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$

Com base nos ajustes dos dados de C_p das amostras Almn9-1, Almn9-3 e Almn9-5 pode-se calcular a capacidade calorífica a 298.15 K. Esta apresenta um valor médio igual a $125.71 \pm 2.7 \text{ J/mol.K}$. Inserindo-se este valor no conjunto de dados utilizado no ajuste do C_p em temperaturas elevadas (tópico 5.2), pode-se obter um modelo de C_p válido para temperaturas iguais ou superiores a 298 K. Os parâmetros ajustados foram inseridos na tabela (14). O modelo de Berman e Brown [35] permite um ajuste quantitativo dos dados (Fig. 85).

Tab. 14 Parâmetros ajustados considerando o C_p molar médio a 298.15 K

k_0	$k_1 \cdot 10^{-2}$	$k_2 \cdot 10^{-5}$	$k_3 \cdot 10^{-7}$
295.448	-39.328	177.089	-375.025

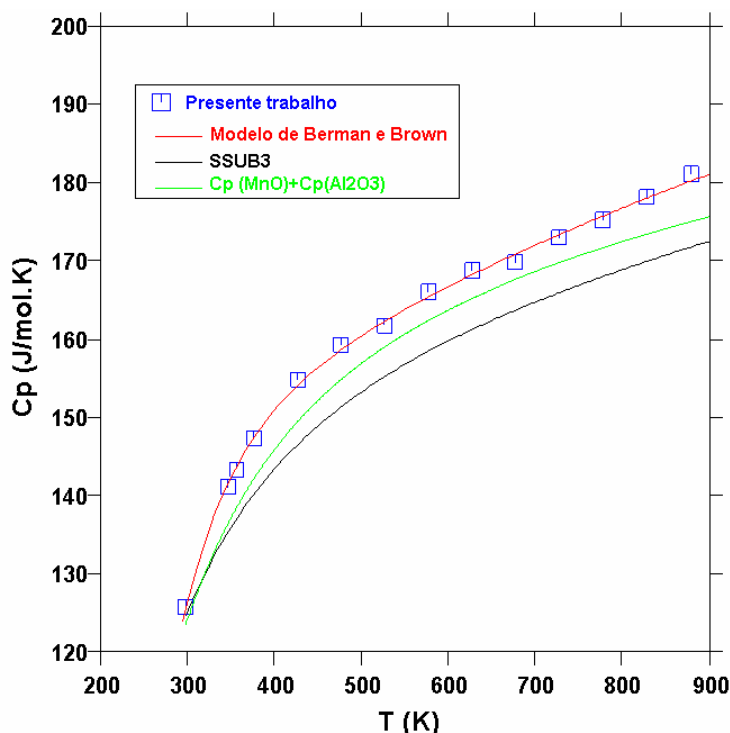


Fig. 85 Ajuste do C_p molar do óxido Al_2MnO_4 entre 298 e 873 K

De acordo com o banco de dados SSUB3, a entalpia molar do óxido Al_2MnO_4 a 298.15 K apresenta um valor igual a -2100.4 KJ/mol . Utilizando este valor, a entropia molar a 298.15 K determinada no presente trabalho (116.05 J/mol.K), e o modelo de Berman e

Brown [35] com os parâmetros da tabela (14), pode-se calcular a energia de Gibbs molar do óxido em questão de 298.15 até 2114 K, que consiste no valor da temperatura de fusão congruente do óxido de acordo com Jacob [9].

$$G = -2014360.336 + 2265.652T - 295.448T \ln T - 157.312 \cdot 10^2 \sqrt{T} - \frac{88.5445 \cdot 10^5}{T} + \frac{62.5042 \cdot 10^7}{T^2} \quad 71$$

O modelo proposto (Eq. 71) foi comparado com o modelo contido no banco SSUB3 (Fig. 86). Significativas discrepâncias podem ser observadas, sobretudo em temperaturas elevadas. Percebe-se que até 800 K os dois modelos podem ser considerados equivalentes. No entanto, em temperaturas superiores a discrepância se torna relevante.

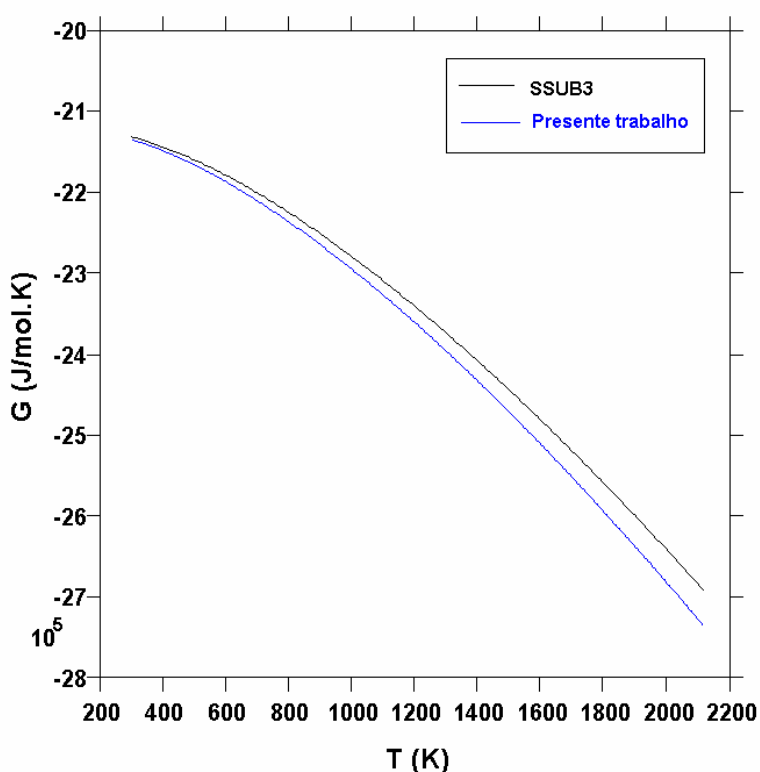


Fig. 86 Energia de Gibbs molar do óxido Al_2MnO_4 como função da temperatura

O ajuste apresentado no tópico (2.4) foi refeito substituindo-se o modelo de energia de Gibbs do SSUB3 pelo modelo (71); levando-se em consideração a magnitude dos parâmetros estimados (Tab. 15), pode-se dizer que o ajuste apresenta qualidade superior ao desenvolvido com o modelo proveniente do banco SSUB3 (Tab. 1).

A correção da entalpia de formação da fase Al_2MnO_4 , que afeta diretamente a energia de Gibbs, foi uma ordem de grandeza inferior ao encontrado no ajuste empregando-se apenas os dados do SSUB3. Adicionalmente, os parâmetros empíricos

que multiplicam a fração molar de Al_2O_3 nos coeficientes energéticos da fase escória também apresentam valores significativamente inferiores.

Tab. 15 Parâmetros ajustados com o novo modelo de G do óxido Al_2MnO_4

$E_{Mn,Al}$ (J/mol)	$W_{Mn,Al}$ (J/mol)	Correção $G_{\text{Al}_2\text{MnO}_4}$ (J/mol)
$-18115 + 18347X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$-33399 - 29908X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$+4357$

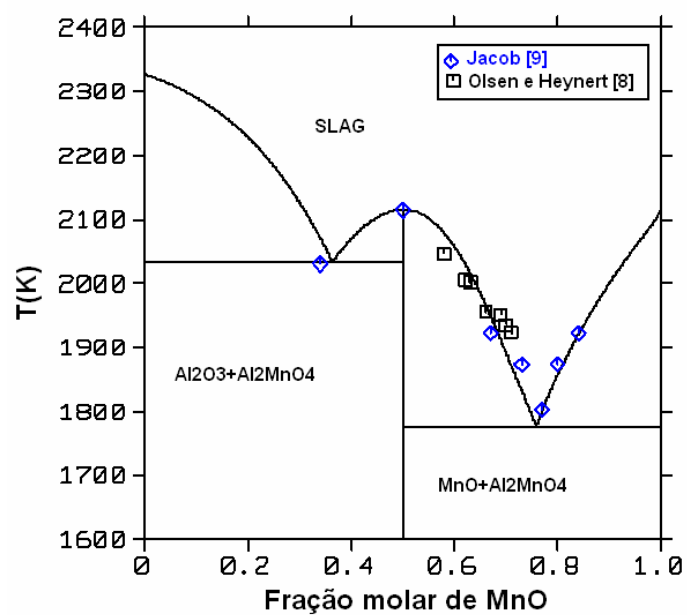


Fig. 87 Diagrama de fases recalculado para o sistema Al_2O_3 - MnO

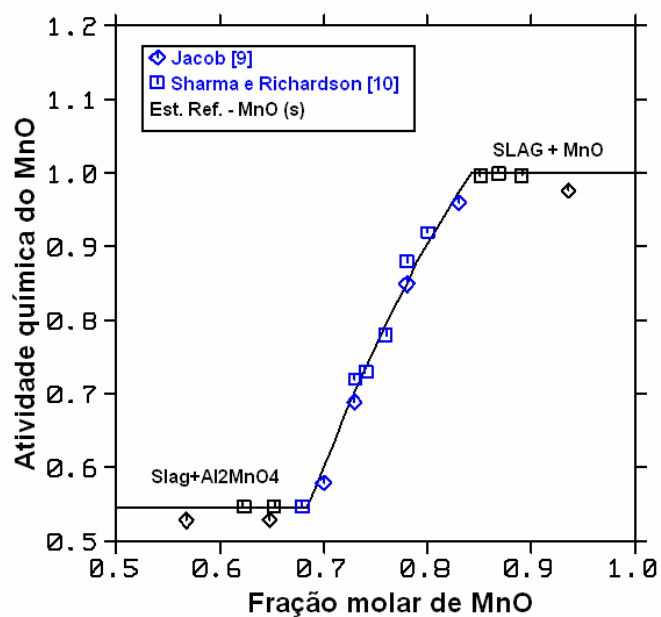


Fig. 88 Atividade química do MnO na fase escória em 1923 K

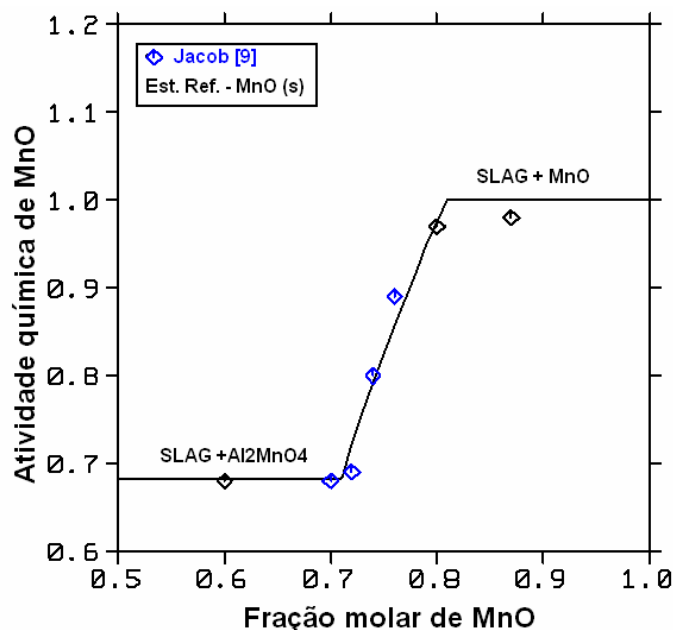


Fig. 89 Atividade química do MnO na fase escória em 1873 K

Discrepâncias de pequena magnitude, porém significativas podem ser observadas nos pontos eutéticos do diagrama calculado (Fig. 87). O ponto de fusão congruente calculado, no entanto, apresenta perfeita concordância com o valor experimental. Os patamares de iso-atividade química calculados para a coexistência Al_2MnO_4 – escória também se mostram em concordância com os valores experimentais (Fig. 88 e 89).

Os dados de Jacob [9] informam que a desordem catiônica deve ser significativa em temperaturas acima de 1700 K e deve influenciar nos equilíbrios eutéticos, tanto à direita quanto à esquerda do ponto congruente. De fato, o único ponto que não é afetado diretamente pela desordem catiônica consiste no ponto de fusão congruente. Para este ponto não há discrepância entre o valor calculado e a informação experimental.

A correção entálpica introduzida não permitiu a reprodução dos pontos eutéticos experimentais. As discrepâncias nesses pontos persistiram mesmo diante da adição de um termo linear na forma $B.T$ (correção entrópica). Portanto, pode-se concluir que os desvios nos pontos eutéticos apresentam origem no fato de não se ter incorporado no modelo (71) o efeito da desordem catiônica, e não se devem aos erros inerentes aos valores de entalpia de formação e entropia molar a 298.15 K utilizados na construção do modelo de energia de Gibbs proposto no presente trabalho.