

## 2 Modelagem termodinâmica de escórias.

A modelagem termodinâmica de escórias consiste em um campo de investigação cinética consideravelmente recente. Os primeiros modelos termodinâmicos aplicados a escórias surgiram na década de 60 e visavam à descrição de sistemas pseudo-binários (apenas dois óxidos) do tipo MO-SiO<sub>2</sub>, onde MO representa um óxido predominantemente iônico (óxido básico).

No estado líquido o composto MO pode ser descrito de maneira simples. Como o mesmo apresenta natureza iônica, no estado líquido teríamos como espécies químicas apenas os íons: O<sup>-2</sup> e M<sup>+2</sup>. A descrição de um óxido desta natureza requer duas redes (Kingery, 1960), uma catiônica e outra aniônica. Isto permite a obtenção de uma estrutura estável, onde cada ânion O<sup>-2</sup> se encontra envolto por uma “núvem” de cátions M<sup>+2</sup>. No estado líquido também se pode pensar em uma estrutura com duas sub-redes, caso contrário, grande instabilidade seria gerada em função de forças eletro-estáticas repulsivas (aglomerados de íons de mesma carga). Isso apresenta sustentação no fato da hipótese de existência de duas sub-redes para a fase líquida ser empregada como base para diferentes tipos de modelos, alguns dos quais serão devidamente discutidos no presente trabalho.

O composto SiO<sub>2</sub> requer uma descrição mais complexa. Isto decorre fundamentalmente do fato da ligação entre Si e O se apresentar como 51% covalente (Kingery, 1960), ou seja, 51% da energia de ligação estaria associada à parcela covalente (49% iônica). O Si é tetravalente. Desta forma, no SiO<sub>2</sub> puro, cada Si tende a ficar rodeado por quatro átomos de oxigênio. Por este motivo, o SiO<sub>2</sub> líquido pode ser visto como uma rede covalente distorcida, composta por tetraedros, cujas posições centrais são ocupadas por átomos de Si e vértices ocupados por átomos de oxigênio (Kingery, 1960). A formação da referida rede apresenta suporte experimental, uma vez que as temperaturas de transição vítrea de diversos silicatos podem alcançar facilmente valores da ordem de 600°C (Littleton, 1933).

Experimentos de difração de raios X demonstraram que a coordenação tetraédrica se mantém inalterada para frações molares de  $\text{SiO}_2$  iguais ou superiores a 0.6 (Waseda e Toguri, 1977). Isto pôde ser comprovado para os seguintes sistemas:  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ . Quando a fração molar de  $\text{SiO}_2$  é superior a 0.6 o número de coordenação tende a aumentar. Isto porque as ligações Si-O adquirem, progressivamente, caráter predominantemente iônico, ou seja, perdem a natureza direcional. No entanto, para fins de cálculos das propriedades de misturas do tipo  $\text{MO-SiO}_2$ , pode-se demonstrar que o aumento do número de coordenação de 4 para 10 não altera sensivelmente a energia de Gibbs de mistura do sistema (Lin e Pelton, 1979).

O primeiro modelo para a energia de Gibbs de mistura de sistemas do tipo  $\text{MO-SiO}_2$  advém do trabalho de Toop e Samis (1962). Imagina-se que, na condição de equilíbrio termodinâmico de uma solução contendo  $n_S$  moles de  $\text{SiO}_2$  e  $(1-n_S)$  moles de um óxido básico MO, as seguintes espécies se encontram presentes:  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^0$ . Onde  $\text{O}^-$  representa um átomo de oxigênio ligado covalentemente a um único átomo de Si, fazendo este parte de um poli-íon (ver figura 2) e  $\text{O}^0$  representa um átomo de oxigênio duplamente ligado a átomos de Si.

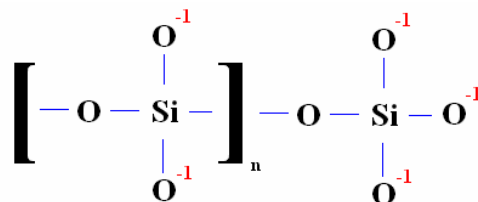


Figura 2: Poli-íon de silício.

Segundo Toop e Samis (1962), o equilíbrio termodinâmico é alcançado mediante à seguinte reação química:



No equilíbrio, a seguinte identidade se faz necessariamente verdadeira:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_p^0}{RT}\right) = \frac{n_{\text{O}^0} n_{\text{O}^{-2}}}{n_{\text{O}^-}^2} \quad (2)$$

Onde  $\Delta G_p^\circ$  representa a variação de energia de Gibbs molar da reação (1) e  $n_{O^-}$  o número de moles de  $O^-$  por mol de solução, ou seja, a fração molar de poli-íons existente no equilíbrio.

$$n_{O^-} = \sum_{x=1}^{\alpha} n_x \quad (3)$$

Onde  $n_x$  representa o número de moles de poli-íons de grau de polimerização  $x$  presente no equilíbrio.

A equação (2) pode ser facilmente transformada em uma equação do segundo grau, pelo emprego das seguintes relações conservativas:

$$\begin{aligned} n_{O^{2-}} &= 1 - n_s - \left( \frac{n_{O^-}}{2} \right) \\ n_{O^0} &= 2n_s - \left( \frac{n_{O^-}}{2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Assumindo-se que as espécies  $O^{2-}$ ,  $O^-$  e  $O^0$  se distribuem espacialmente de maneira aleatória, a energia de Gibbs de mistura é expressa por (Gaskell, 1981):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_m^{\text{mix}}}{RT} &= n_{O^{2-}} \ln \left( \frac{n_{O^{2-}}}{1 + n_s} \right) + n_{O^0} \ln \left( \frac{n_{O^0}}{1 + n_s} \right) + n_{O^-} \ln \left( \frac{n_{O^-}}{1 + n_s} \right) + n_s \ln n_s + \\ &(1 - n_s) \ln(1 - n_s) + \frac{\Delta G_p^\circ}{2RT} n_{O^-} \end{aligned} \quad (5)$$

Convém mencionar que a equação (5) pressupõe a consideração em separado da desordem associada à migração de átomos de Si e cátions  $M^{+2}$  e a desordem associada à migração aleatória dos ânions. Desta forma, considera-se, implicitamente, a existência de duas sub-redes, uma ocupada por átomos de Si e cátions  $M^{+2}$  e outra ocupada pelo oxigênio nos diferentes estados de polarização ( $O^-$ ,  $O^{2-}$  e  $O^0$ ). A idéia de existência de duas sub-redes pode ser percebida em modelos termodinâmicos mais sofisticados como o modelo de Lin e Pelton (1979)

(ver tópico 4.2.2.2), Pelton e Blander (1986) (ver tópico 4.2.2.3) e Kapoor e Froberg (1971) (ver tópico 4.2.2.4).

O modelo (5) superestima a entropia de mistura. Este fato foi descrito por Gaskell (1981), ao calcular a energia de Gibbs de mistura do sistema PbO-SiO<sub>2</sub> empregando um valor aproximado para o parâmetro  $\Delta G_p^\circ$ .

A reação (1), quando pensada no sentido da esquerda para a direita, representa fisicamente o rompimento de pontes covalentes Si-O-Si, antes presentes na estrutura da sílica pura (reação de depolimerização). Quando todas as pontes covalentes são rompidas, os únicos ânions presentes são: O<sup>-2</sup> e ânions orto-silicato.

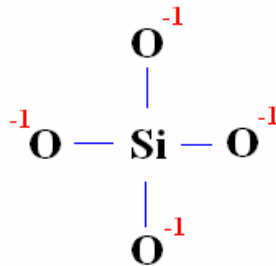


Figura 3: Ânion orto-silicato.

Nesta última condição, nenhuma reação de depolimerização ou polimerização se encontra presente. A única contribuição para a energia de Gibbs de mistura advém distribuição espacial aleatória das espécies aniônicas existentes.

Em virtude de considerações estequiométricas, as frações molares dos diferentes ânions no equilíbrio podem ser facilmente determinadas:

$$\begin{aligned} X_{\text{SiO}_4^-} &= X_{\text{SiO}_2} \\ X_{\text{O}^-} &= 4X_{\text{SiO}_2} \\ X_{\text{O}^{2-}} &= X_{\text{MO}} - \frac{X_{\text{O}^-}}{2} = X_{\text{MO}} - 2X_{\text{SiO}_2} \end{aligned} \quad (6)$$

A energia de Gibbs de mistura pode ser calculada, segundo Flood e Knapp (1963), da seguinte forma:

$$\frac{\Delta G_m^{\text{mix}}}{RT} = X_{\text{SiO}_2} \ln\left(\frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{MO}} - X_{\text{SiO}_2}}\right) + (X_{\text{MO}} - 2X_{\text{SiO}_2}) \ln\left(\frac{X_{\text{MO}} - 2X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{MO}} - X_{\text{SiO}_2}}\right) \quad (7)$$

De acordo com Lin e Pelton (1979), este modelo deve ser visto como definidor do comportamento assintótico esperado para qualquer modelo termodinâmico aplicado a escórias do tipo MO-SiO<sub>2</sub>, quando a fração de SiO<sub>2</sub> tende a zero (regime diluído em SiO<sub>2</sub>). Este fato, de acordo com Lin e Pelton (1979) pode ser sustentado por evidências experimentais para diferentes sistemas do tipo MO-SiO<sub>2</sub>, inclusive para alguns sistemas do tipo AF-BeF<sub>2</sub> e ACl-ZnCl<sub>2</sub>, onde A representa um cátion alcalino monovalente.

Pensando-se na reação (1) totalmente deslocada para a direita, ou seja, para um regime concentrado em SiO<sub>2</sub>, pode-se facilmente imaginar que apenas pontes covalentes e poli-íons de silício se encontram presentes. A energia de Gibbs de mistura poderia ser facilmente formulada neste regime, uma vez considerando-se a distribuição aleatória das referidas espécies (Forland, 1964):

$$\frac{\Delta G_m^{\text{mix}}}{RT} = X_{\text{O}^\circ} \ln\left(\frac{X_{\text{O}^\circ}}{X_{\text{SiSi}}}\right) + (X_{\text{SiSi}} - X_{\text{SiO}_2}) \ln\left(\frac{X_{\text{SiSi}} - X_{\text{O}^\circ}}{X_{\text{SiSi}}}\right) \quad (8)$$

Onde a fração molar de pontes covalentes Si-O-Si no equilíbrio e a fração molar total de pares de átomos de Si segundos vizinhos são calculadas, respectivamente, como:

$$X_{\text{SiSi}} = \frac{4X_{\text{SiO}_2}}{2} = 2X_{\text{SiO}_2} \quad (9)$$

$$X_{\text{O}^\circ} = 2X_{\text{SiO}_2} - X_{\text{MO}}$$

De acordo com Lin e Pelton (1979), qualquer modelo proposto para um silicato pseudo-binário do tipo MO-SiO<sub>2</sub>, deve convergir para (8) no limite quando a fração molar de SiO<sub>2</sub> tende à unidade.

Na faixa composicional entre 0 e 1, poder-se-ia pensar em empregar o modelo de Toop e Samis (1962). No entanto, este modelo, em função da aproximação de Temkin (distribuição espacial aleatória das espécies aniônicas), dificilmente forneceria uma descrição quantitativa satisfatória. Para esta faixa composicional, Lin e Pelton (1979) sugerem o modelo proposto por Masson et al. (1970).

De acordo com Gaskel (1981), a primeira tentativa de se empregar uma teoria polimérica na descrição de escórias do tipo MO-SiO<sub>2</sub>, advém do trabalho de Masson (1965). A reação (1) é tratada de maneira mais detalhada. Na realidade, imagina-se um sistema de reações de condensação lineares consecutivas, onde o ânion orto-silicato é tratado como monômero construtor dos poli-íons de silício presentes no equilíbrio. A formação de um poli-íon de grau de polimerização igual a  $x + 1$  a partir de um poli-íon de grau de polimerização  $x$  pode ser descrita como:



Assume-se, por hipótese, que a constante de equilíbrio da reação acima ( $K_{I,x}$ ) é independente do grau de polimerização ( $x$ ). Desta forma, pode-se escrever:

$$K_{1,1} = K_{1,2} = \dots = K_{1,x} = K \quad (11)$$

Esta hipótese, em conjunto com a hipótese de Temkin, permite que uma expressão analítica aproximada para a atividade química da espécie MO seja obtida como função da temperatura e composição global. No entanto, como apenas reações de polimerização lineares são consideradas, o modelo termodinâmico final apenas pode ser empregado para frações molares de SiO<sub>2</sub> iguais ou inferiores a 0.5. Para frações superiores a 0.5, não existirão mais espécies O<sup>-2</sup> livres no sistema, uma vez que todo e qualquer oxigênio se encontraria ligado covalentemente a átomos de Si.

De acordo com a discussão desenvolvida em Gaskel (1981), pode-se chegar ao seguinte modelo matemático para a energia de Gibbs para um mol de mistura:

$$\frac{\Delta G_m^{\text{mix}}}{RT} = \frac{\Delta G_p^{\circ}}{RT} (1 - X_{\text{SiO}_2} - X_{\text{O}^{2-}}(1 - 2X_{\text{SiO}_2})) + \quad (12)$$

$$(1 - 2X_{\text{SiO}_2}) \left[ \begin{array}{l} X_{\text{O}^{2-}} \ln X_{\text{O}^{2-}} \\ + \frac{3X_{\text{SiO}_2} - 1 + X_{\text{O}^{2-}}(1 - 2X_{\text{SiO}_2})}{1 - 2X_{\text{SiO}_2}} \ln \left( \frac{3X_{\text{SiO}_2} - 1 + X_{\text{O}^{2-}}(1 - 2X_{\text{SiO}_2})}{X_{\text{SiO}_2}} \right) \\ + (1 - X_{\text{O}^{2-}}) \ln \left( \frac{(1 - X_{\text{O}^{2-}})^2 (1 - 2X_{\text{SiO}_2})}{X_{\text{SiO}_2}} \right) \end{array} \right]$$

A fração molar de ânions  $\text{O}^{2-}$  no equilíbrio pode ser calculada de acordo com Gaskel (1981), uma vez conhecendo-se o grau de polimerização médio do sistema ( $\alpha_2$ ):

$$X_{\text{O}^{2-}} = \frac{1 - 3X_{\text{SiO}_2} + \alpha_2 X_{\text{SiO}_2}}{1 - 2X_{\text{SiO}_2}} \quad (13)$$

Aparentemente, teria-se que estimar dois parâmetros: o grau de polimerização médio ( $\alpha_2$ ) e a energia de Gibbs padrão da reação (10). No entanto, estes parâmetros se encontram inter-relacionados pela equação de equilíbrio químico:

$$K_{1,x} = \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{\circ}}{RT}\right) = \frac{(1 - 3X_{\text{SiO}_2} + \alpha_2 X_{\text{SiO}_2}) \alpha_2}{X_{\text{SiO}_2} (1 - \alpha_2)^2} \quad (14)$$

Convém lembrar que as equações definidas acima pressupõem que a solução é composta por  $n_{\text{SiO}_2}$  moles de  $\text{SiO}_2$  e  $(1 - n_{\text{SiO}_2})$  moles de MO.

Masson (1965) demonstra que, para um conjunto seletivo de sistemas, o modelo termodinâmico proposto pode funcionar quantitativamente para frações molares de  $\text{SiO}_2$  inferiores a 0.4. Neste contexto, Masson (1965) investigou os seguintes sistemas:  $\text{FeO-SiO}_2$ ,  $\text{MnO-SiO}_2$ ,  $\text{PbO-SiO}_2$  e  $\text{CaO-SiO}_2$ . Para os sistemas  $\text{MnO-SiO}_2$  são apresentados dados de atividade química da espécie MnO

como função da composição da mistura. Todos os valores de atividade química foram com dados de outros autores. Para frações molares de MnO na faixa entre 0.6 e 0.5, pode-se detectar desvios significativos entre os valores de atividade de Masson (1965) e dos demais autores. Semelhante desvio é igualmente detectado para o sistema PbO-SiO<sub>2</sub>. Para este pseudo-binário, no entanto, existem dados experimentais de atividade química. O mencionado desvio poderia ser entendido como resultado da falha da hipótese de que apenas reações de condensação lineares se encontram presentes. À medida que a fração molar de SiO<sub>2</sub> aumenta, há maior tendência de reações de ramificação das cadeias de poli-íons (Masson et al., 1970).

A aproximação de que apenas cadeias lineares de poli-íons são permitidas, determina a inserção de um erro considerável. Este diz respeito ao fato da atividade química da espécie MO ser obrigatoriamente nula quando a fração molar de SiO<sub>2</sub> é igual ou superior a 0.5. Semelhante descontinuidade é termodinamicamente inconsistente.

A teoria polimérica de Masson (1965) foi melhorada, de maneira a se poder incluir a formação de poli-íons ramificados (Masson et al., 1970). Este fato, resolveu de uma só vez ambas as limitações mencionadas anteriormente da teoria de Masson (1965), ou seja, a atividade química da espécie MO passa a ser quantitativamente descrita para o intervalo onde a fração molar desta espécie varia entre 0.6 e 0.5. Adicionalmente, a atividade química da espécie MO passa a apresentar um valor finito no intervalo onde a fração de SiO<sub>2</sub> é superior a 0.5.

As reações de polimerização continuam a ser descritas como de condensação. Embora cada ânion orto-silicato seja tetra-funcional (ver figura 1), a estequiometria da reação (1) continua a ser válida, ou seja, para cada mol de pontes Si-O-Si rompidas, um mol de ânions O<sup>2-</sup> se fazem necessários e dois moles de poli-íons (O<sup>-</sup>) são produzidos.

Em função desta estequiometria e da validade das restrições conservativas (4), pode-se dizer que, em um mol de solução, o número total de ânions ( $X_t$ ) presentes em qualquer instante no interior do sistema será dado por (Gaskel, 1981):

$$X_t = 1 - 2X_{\text{SiO}_2} \quad (15)$$



A equação (15) pode ser facilmente deduzida para a condição de rompimento total das pontes covalentes do sistema, determinando a ocorrência de  $O^{-2}$  e  $SiO_4^{-4}$ , como as únicas espécies iônicas presentes (ver conjunto de equações 16).

$$\begin{aligned}
 X_{O^{-2}} &= 1 - X_{SiO_2} - \frac{X_{O^{-}}}{2} = 1 - X_{SiO_2} - \left( \frac{4X_{SiO_4^{-4}}}{2} \right) = \\
 &= 1 - X_{SiO_2} - \left( \frac{4X_{SiO_2}}{2} \right) = 1 - 3X_{SiO_2} \\
 X_{SiO_4^{-4}} &= X_{SiO_2} \\
 X_t &= X_{SiO_4^{-4}} + X_{O^{-2}} = 1 - X_{SiO_2}
 \end{aligned} \tag{16}$$

O modelo matemático resultante da teoria de Masson et al. (1970), apresenta-se, rigorosamente limitado a frações de  $SiO_2$  iguais ou inferiores a 0.5. No entanto, o modelo matemático obtido não depende explicitamente do número total de ânions presentes, podendo-se calcular atividades químicas de MO para toda a faixa composicional, ajustando-se a energia de Gibbs da reação (1) de maneira a se obter uma maior proximidade dos dados experimentais.

O modelo foi testado para os seguintes sistemas: PbO- $SiO_2$ , FeO- $SiO_2$ , CoO- $SiO_2$ , CaO- $SiO_2$  e SnO- $SiO_2$ . Para os sistemas FeO- $SiO_2$ , PbO- $SiO_2$  e SnO- $SiO_2$ , dados experimentais foram utilizados. No que diz respeito aos sistemas CaO- $SiO_2$  e CoO- $SiO_2$ , dados de atividade computados através do modelo foram comparados com dados propostos por outros autores. De uma maneira geral, o modelo de Masson et al. (1970) aparenta descrever quantitativamente os dados de atividade química apenas para frações molares em  $SiO_2$  variando entre 0.5 e 0.3. Segundo os autores, frações em  $SiO_2$  superiores a 0.5 determinariam a participação de reações de cicloadição, desconsideradas no modelo estatístico associado à quantificação da distribuição de poli-íons presentes no equilíbrio. Já para frações de  $SiO_2$  inferiores a 0.3 a hipótese de equivalência dos sítios reacionais não mais se aplicaria.

De maneira equivalente ao modelo de Masson (1965), atividades químicas podem ser calculadas unicamente através do conhecimento de um parâmetro: a energia de Gibbs padrão da reação associada à interação entre dois ânions orto-

silicato ( $K_{l,l}$ ). As demais constantes de equilíbrio ( $K_{l,x}$ ) são descritas matematicamente através do produto de  $K_{l,l}$  e de uma função polinomial de  $x$  (Gaskel, 1981). Por este motivo, pode-se demonstrar que a energia de Gibbs de mistura não pode ser descrita através de uma função analítica como no caso dos modelos de Masson (1965) e Toop e Samis (1962). No entanto, o sucesso da teoria proposta por Masson et al. (1970) é indiscutível. A proposta da existência de poli-íons de Si (ramificados e lineares) no equilíbrio permite que o comportamento termodinâmico no que diz respeito à variação da atividade química da espécie MO em função da composição seja quantitativamente descrito para diversos sistemas. O caráter covalente de um líquido MO-SiO<sub>2</sub>, mencionado no início do presente capítulo, se apresenta, portanto, como uma característica determinante das propriedades macroscópicas de misturas do tipo MO-SiO<sub>2</sub>.

A obtenção de uma forma analítica para a energia de Gibbs de mistura pode partir do princípio de que uma determinada distribuição de poli-íons ramificados e lineares se encontra presente na condição de equilíbrio e empregar uma rota termodinâmico-estatística para gerar o modelo de energia de Gibbs de mistura.

De acordo com Gaskel (1981), Kapoor, Mehrota e Froberg (1974) propuseram um elegante modelo termodinâmico-estatístico, partindo da expressão para a degenerescência (número de possibilidades de se organizar no espaço as partículas que compõem o sistema de interesse) de Guggenheim para um sistema composto por cadeias poli-méricas ramificadas e ou lineares e partículas monoméricas:

$$\Gamma = q_o^{n_o} \prod_{x=1}^{\infty} (q_x)^{n_x} \Omega \exp\left(-\frac{n_o \Delta G_p^o}{kT}\right) \quad (17)$$

Onde  $q_o$  e  $q_x$  representam as funções de partição internas (apenas níveis energéticos eletrônicos e atômico-vibracionais são considerados) associadas, respectivamente, à espécie O<sup>-2</sup> e a um poli-íon de grau de polimerização igual a  $x$ . O símbolo  $\Omega$  representa a função de degenerescência de Guggenheim para um sistema polimérico ramificado.

A avaliação de  $\Omega$  requer a utilização de hipóteses simplificadoras, as quais são, na realidade, inconsistentes (Gaskel, 1981). Estas hipóteses são introduzidas

de maneira a se poder obter uma expressão matemática analítica simples para a energia de Gibbs de mistura do sistema. Gaskell (1981) propõe calcular a variação de entropia de mistura através do fator combinatorial de Guggenheim, porém empregando a distribuição de poli-íons de Masson et al. (1970) para o cálculo da distribuição de poli-íons no equilíbrio. O limite teórico mencionado anteriormente para a fração molar de  $\text{SiO}_2$  continua presente. Este limite só pôde ser vencido com um cenário físico-químico ligeiramente distinto, onde os poli-íons ramificados e lineares são substituídos por células.

Em um sistema do tipo  $\text{MO-SiO}_2$ , uma célula  $\text{MOSi}$  seria representada fisicamente por:

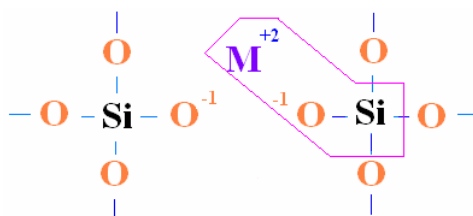


Figura 4: Célula M-O-Si.

Neste mesmo sistema existem células do tipo  $\text{SiOSi}$ , as quais podem ser fisicamente representadas por:

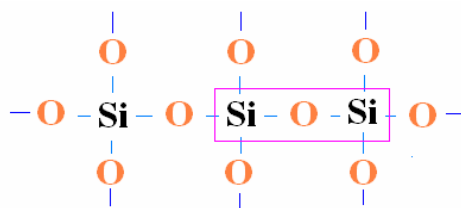


Figura 5: Célula Si-O-Si.

O conceito de célula se encontra fundamentado em um conceito mais básico, introduzido pela primeira vez por Guggenheim, ou seja, o conceito de pares de átomos primeiros vizinhos. Imaginando-se uma rede onde diferentes átomos podem ocupar as diferentes células, dois átomos ocupando células vizinhas são denominados primeiros vizinhos. Aplicando-se o mesmo modelo de rede para o estado líquido e assumindo-se a existência de duas sub-redes, uma

capaz de comportar átomos de oxigênio e outra capaz de comportar átomos de Si e M, as células M-O-Si, Si-O-Si e M-O-M, representariam pares de segundos vizinhos.

Para preservar a abordagem da teoria quase-química de Guggenheim, pode-se imaginar, em uma escória genérica, a presença de células compostas por um ânion central (A), por exemplo o  $O^{-2}$ , e dois cátions segundos vizinhos (ex.  $M_1$  e  $M_2$ ). Semelhante célula genérica seria representada por:  $M_1-A-M_2$ .

A natureza da ligação cátion-ânion central pode ser predominantemente covalente ou iônica. Este fato irá refletir diretamente na energia de formação da célula. Uma ligação predominantemente covalente apresentará energia de formação mais negativa, por ser mais estável.

De acordo com a teoria clássica de Guggenheim (ver tópico 4.2.1) a energia de Gibbs de mistura depende diretamente dos números dos diferentes pares presentes no equilíbrio. No caso de uma escória genérica, a energia de Gibbs de mistura dependeria do número de células de cada tipo (ex. SiOSi, MOSi e MOM). Convém reforçar que, de um ponto de vista físico, a única maneira de se poder pensar em calcular as propriedades termodinâmicas de uma escória qualquer através da distribuição de células presentes no equilíbrio pressupõe a idéia de que  $M_1$  e  $M_2$  podem se distribuir espacialmente de maneira independente do ânion central. Por este motivo, o caráter iônico das ligações  $M_1-A$  e  $M_2-A$  deve ser significativo o suficiente para que A não se desloque no espaço juntamente com  $M_1$  ou  $M_2$ . Empregando-se as palavras de Gaye et al. (1992), os cátions  $M_1$  e  $M_2$  devem doar completamente para a rede aniônica os ânions oxigênio aos mesmos associados. Existem sistemas, onde a doação aniônica não é completa, determinando a permanência na rede catiônica de agregados, constituídos por cátions e ânions ligados covalentemente, também denominados entidades catiônicas. Um exemplo de entidade catiônica seria a espécie  $PO^{+3}$  (Gaye et al, 1992).

O primeiro modelo termodinâmico que incorporou em seu cerne o conceito de célula advém do trabalho de Yokokawa e Niwa (1969) (ver tópico 4.2.2.1). As propriedades termodinâmicas de uma mistura do tipo MO-SiO<sub>2</sub> dependem unicamente da distribuição das seguintes células na condição de equilíbrio: VaOVa, VaOSi e SiOSi (Va = vacância). As células se distribuem de maneira aleatória no espaço, não existindo qualquer energia de interação entre as mesmas.

Toda não idealidade se origina da existência da reação (1), como rota para o rompimento das pontes covalentes Si-O-Si.

De acordo com Gaskel (1981), o modelo de Yokokawa e Niwa (1969) é bastante promissor, pois permite descrever satisfatoriamente a atividade química do componente PbO no sistema PbO-SiO<sub>2</sub>, sem que nenhum ajuste paramétrico se faça necessário, ou seja, empregando-se um valor de energia de Gibbs da reação (1) determinado calorimetricamente. Por outro lado, a hipótese de que as células não interagem entre si, afeta consideravelmente a capacidade de descrição da atividade da espécie SiO<sub>2</sub> (Kapoor e Frohberg, 1971), tornando o modelo adequado, de um ponto de vista termodinâmico puro, apenas para a descrição do comportamento de escórias básicas. Adicionalmente, a generalização do modelo de Yokokawa e Niwa (1969) para sistemas com um número maior de óxidos, necessita da introdução de hipóteses simplificadoras, usualmente não válidas na prática (Kapoor e Frohberg, 1971).

A hipótese de ausência de interações entre células foi rompida pela primeira vez por Kapoor e Frohberg (1971) (ver tópico 4.2.2.4). Originalmente, o modelo de Kapoor e Frohberg (1971) foi proposto para um sistema do tipo M<sub>1</sub>O-M<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, ou seja, de natureza pseudo-ternária. O formalismo empregado por Kapoor e Frohberg (1971), se mostra bastante interessante pois emprega apenas parâmetros binários. Do ponto de vista computacional isto é extremamente importante, pois reduz consideravelmente o número de parâmetros energéticos a serem otimizados para a descrição termodinâmica de sistemas com um número elevado de óxidos (situação bastante comum em aciaria). Cálculos de atividade química foram desenvolvidos para os pseudo-binários FeO-CaO, PbO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub> e FeO-SiO<sub>2</sub>. Em todos os casos, descrições bastante satisfatórias foram encontradas, especialmente no que diz respeito à atividade da espécie SiO<sub>2</sub>. Desvios ainda significativos podem ser observados para concentrações moderadas em sílica, no que tange os valores de atividade química deste componente. Adicionalmente, linhas de iso-atividade foram calculadas para o pseudo-ternário CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>. Estas concordam significativamente com as linhas experimentais reportadas.

O modelo de Kapoor e Frohberg (1971) foi estendido para um número qualquer de componentes e para o caso de escórias poli-aniônicas, ou seja, células com diferentes ânions centrais. Resultados bastante promissores para diversos sistemas de interesse industrial foram apresentados (Gaye e Welfringer (1984),

Gaye et al. (1992) e Meyer, Lehmann e Gaye (2000)). Em função destes fatos, escolheu-se empregar este último modelo na presente dissertação de mestrado.

Lin e Pelton (1979) (ver tópico 4.2.2.2) propõem um modelo muito parecido com o modelo de Kapoor e Froberg (1971), porém mais simples do ponto de vista matemático, sem deixar de ser consistente. As interações entre diferentes células não são consideradas explicitamente na formulação do modelo, mas sim de maneira indireta mediante a construção de uma função polinomial para a entalpia de mistura. O comportamento termodinâmico dos sistemas  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{PbO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$  e  $\text{MnO-SiO}_2$  foi satisfatoriamente descrito, tanto no que diz respeito às curvas de atividade química como função da composição, quanto no que tange o cálculo de diagramas de fases. Neste último contexto, temperaturas de reações monotéticas, reações estas usualmente presentes em sistemas contendo  $\text{SiO}_2$  (ver tópico 4.2.2), foram quantitativamente determinadas. Adicionalmente, Lin e Pelton (1979) propõem, à luz da teoria polimérica de Masson et al. (1970), um formalismo matemático simplificado para o cálculo da distribuição de poli-íons de Si presentes no equilíbrio.. Observa-se excelente concordância com a teoria polimérica de Masson et al. (1970) para todos os pseudo-binários investigados. O mesmo formalismo matemático foi aplicado com sucesso por Gaye e Welfringer (1984), demonstrando que as distribuições de poli-íons nos sistemas  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MnO}$  se mostram próximas às calculadas por Lin e Pelton (1979).

O modelo de Lin e Pelton (1979) abriu espaço para a proposta de Blander e Pelton (1986) (ver tópico 3.3.2.3), aplicada com sucesso na descrição do comportamento de escórias básicas pseudo-binárias (Erickson e Pelton, 1992) e ácidas (Pelton e Blander, 1986), tanto pseudo-binárias quanto pseudo-ternárias. Apenas parâmetros binários se fazem necessários, podendo-se facilmente estender o modelo para um número qualquer de óxidos, sejam estes básicos ou ácidos. Este último modelo se mostra especialmente importante dentro do contexto da presente dissertação, pois foi empregado recentemente (Erickson e Pelton, 1992) na modelagem dos pseudo-binários  $\text{MgO-TiO}_2$ ,  $\text{MnO-TiO}_2$  e  $\text{FeO-TiO}_2$ , igualmente investigados no presente trabalho.

Considerando-se um espaço de tempo de vinte anos, pode-se dizer que os modelos termodinâmicos aplicados a escórias evoluíram de maneira consideravelmente rápida, podendo-se pensar, atualmente, no desenvolvimento de

bancos de dados consistentes, satisfazendo interesses, tanto em âmbito acadêmico quanto em âmbito industrial. Neste exato contexto se insere o presente trabalho de mestrado.