

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ÓXIDO Al_2MnO_4 ¹

Rogério Navarro Correia de Siqueira²

Roberto Ribeiro de Avillez³

Angelo Marcio de Souza Gomes⁴

Resumo

No presente trabalho dados de capacidade calorífica a pressão constante do óxido Al_2MnO_4 foram medidos na faixa entre 2 K e 300 K. Dois picos puderam ser evidenciados, um em torno de 30 K e outro em torno de 6 K. A comparação com resultados obtidos em materiais de constituição similar sugere que o fenômeno observado apresente natureza magnética. Modelando-se a contribuição magnética e vibracional de forma separada, calculou-se a entropia de formação a 298 K, que apresentou um valor igual a $117,3 \pm 0,9$ J/mol.K, sendo este 10 % superior às estimativas da literatura. Os autores acreditam que a diferença deve estar associada à entropia magnética, consequência direta das anomalias detectadas nos dados de capacidade calorífica.

Palavras-chave: Entropia magnética; Capacidade calorífica; Al_2MnO_4 .

THERMODYNAMICA EVALUATION OF THE SYSTEM $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$: THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE OXIDE Al_2MnO_4

Abstract

In the present work data for the heat capacity at constant pressure of the oxide Al_2MnO_4 were measured in the range between 2 K and 300 K. Two peaks were detected, one around 30 K, and the other around 6 K. The comparison with studies on similar materials suggested, that the observed phenomenon is magnetic in nature. By separate modeling of the vibrational and magnetic contributions it was possible to calculate the molar formation entropy at 298 K, which was equal to $117,3 \pm 0,9$ J/mol.K. This value is 10% higher than the accepted estimations from the literature. The authors believe that the difference must be associated with the magnetic entropy, which is a consequence of the observed anomalies in the heat capacity data.

Key words: Magnetic entropy; Heat capacity; Al_2MnO_4 .

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro químico, doutorando da Pontifícia Universidade Católica do Estado do Rio de Janeiro, PUC-rio.

³ Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor da Pontifícia Universidade Católica do Estado do Rio de Janeiro, PUC-RJ.

⁴ Físico, PhD., Professor da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ.

1 INTRODUÇÃO

A aciaria elétrica, em função da possibilidade de reaproveitamento de rejeitos com elevado teor de ferro, se apresenta como uma alternativa interessante para a produção de aços com reduzido impacto ambiental. Nessa indústria, mais especificamente na etapa de refino secundário, MnO e Al₂O₃ se encontram frequentemente presentes na escória que coexiste em equilíbrio com o banho metálico na panela de refino. O Al₂O₃ permite controlar a viscosidade da escória⁽¹⁾ facilitando a espumação e a subsequente proteção dos eletrodos. O MnO, por sua vez, é formado a partir da oxidação do manganês metálico adicionado ao banho para conferir ao aço características microestruturais capazes de otimizar seu desempenho mecânico.⁽²⁾

A modelagem do equilíbrio durante o refino secundário requer o conhecimento da energia de Gibbs da fase escória. Esta quantidade termodinâmica pode ser modelada mediante o emprego da abordagem Calphad.⁽³⁾ Dados de diagrama de fases e atividade química são calculados e comparados com a informação experimental de maneira a estimar os parâmetros que caracterizam as interações entre os componentes presentes.

A aplicação da abordagem Calphad no pseudo-binário Al₂O₃-MnO requer o conhecimento das energias de Gibbs dos óxidos Al₂O₃, e MnO puros (end-members), tanto no estado sólido quanto no estado líquido, a energia de Gibbs da escória (solução líquida formada por Al₂O₃ e MnO), e a energia de Gibbs de todos os óxidos mistos característicos do sistema. No caso do binário em questão apenas o óxido Al₂MnO₄ se encontra presente. No entanto, nenhum dado termodinâmico associado a tal composto fora publicado até o presente momento.

Uma vez que durante a aplicação da metodologia Calphad todas as energias de Gibbs são ajustadas simultaneamente, erros incorporados à energia de Gibbs do óxido Al₂MnO₄ podem ser transferidos aos parâmetros da fase escória. Este fato pode inviabilizar a utilização dos parâmetros estimados em cálculos de equilíbrio em sistemas de maior ordem. Com essa motivação em mente, determinou-se experimentalmente no presente trabalho a entropia de formação do óxido Al₂MnO₄ empregando-se dados de capacidade calorífica à pressão constante na faixa de temperatura entre 2 K e 300 K.

2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A síntese do óxido Al₂MnO₄ tem como ponto de partida soluções aquosas de nitratos de alumínio e manganês, ambos os reagentes com pureza superior a 99,8%. Estas soluções foram posteriormente misturadas entre si para formar uma única solução aquosa com a relação estequiométrica correta de Al e Mn para formar o óxido duplo. O recipiente com a solução dos dois nitratos é colocado sobre uma placa de aquecimento e lá permanece até que todo o líquido vaporize. O pó resultante é inserido em um forno tubular horizontal, onde permanece a 650°C por, no mínimo, 4 horas. Este procedimento garante a decomposição de todos os nitratos, formando um pó fino em que os óxidos formados pela decomposição, Al₂O₃ e MnO₂, estão em contato muito próximo. De fato, os óxidos são formados numa escala nanométrica. Em seguida, pastilhas são confeccionadas e inseridas em tubo de quartzo junto com uma pastilha de grafita, e o tubo é finalmente selado. O mesmo é colocado em um forno a 1.000°C por, no mínimo, 96 horas. A grafita reage com o oxigênio residual, produzindo uma atmosfera rica em CO, que penetra nas pastilhas

do óxido e reduz o manganês ao estado de valência +2. O resultado final deste procedimento é a síntese do óxido Al_2MnO_4 sem aparentemente a presença de óxidos residuais.

Os óxidos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X empregando um difratômetro com tubo de cobre e monocromador de grafite na geometria Bragg-Bretano.

A capacidade calorífica a pressão constante foi determinada na faixa de 2 K a 300 K em um calorímetro de relaxação térmica⁽⁴⁾. Neste método, um pulso de calor é transmitido para a amostra e o tempo de relaxação para o calorímetro alcançar o equilíbrio é medido. Esta grandeza depende de parâmetros do equipamento e da capacidade calorífica da amostra.

3 CALORIMETRIA EM BAIXAS TEMPERATURAS

A quantidade experimental determinada é a capacidade calorífica a pressão constante. No entanto, para compreender os fenômenos físicos subjacentes é conveniente relacionar esta quantidade com a capacidade calorífica a volume constante através da expressão:

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha_p^2}{\beta_T} \quad (1)$$

Nesta expressão α_p representa o coeficiente de expansão térmica e β_T representa a compressibilidade isotérmica. A implementação da Eq. (1) requer funções que descrevam o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica como funções a temperatura. Como essas funções são desconhecidas optou-se pelo emprego de expansões polinomiais:

$$\alpha_p = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

$$\beta = d$$

Onde a , b , c , e d são parâmetros ajustáveis. Empregando-se a Eq. (2) pode-se chegar ao seguinte modelo matemático para o C_p do material:

$$C_p = C_v(\theta_D) + T(a + bT + cT^2)^2 \exp\left(aT + b\frac{T^2}{2} + c\frac{T^3}{3}\right) \left(\frac{1}{d}\right) \quad (3)$$

Diversos autores têm utilizado expansões polinomiais em T para o ajuste de dados dilatométricos de materiais cerâmicos.^(5,6) Já a proposta utilizada para a compressibilidade isotérmica pode ser vista como decorrente do formalismo empregado na dedução da equação de estado de Murhnagam,⁽⁷⁾ fixando-se um valor constante para a pressão.

Diversos efeitos físicos contribuem para a capacidade térmica de um cristal a volume constante. O principal é a vibração dos átomos do cristal que pode ser descrita pelo modelo de Debye,⁽⁸⁾ que depende de um único parâmetro ajustável, a temperatura de Debye, θ_D . Este modelo é descrito pela expressão matemática:

$$C_v = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(x-1)^2} dx \quad (4)$$

No presente trabalho a temperatura de Debye, e os parâmetros a , b , c , e $1/d$ foram estimados simultaneamente pela regressão não linear dos valores experimentais de C_p , minimizando-se os desvios quadráticos.

Finalmente, a entropia a 298 K pode ser calculada mediante integração numérica de (3) entre 0 K e 298 K:

$$S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT \quad (5)$$

Outras contribuições físicas também causam efeitos mensuráveis sobre a capacidade calorífica de um dado material, tais como, por exemplo, eletrônica, vibracional, de ordenamento (configuracional ou magnético), e um termo de excesso que agruparia qualquer efeito físico não considerado.⁽⁹⁾ Nestes casos, a subtração da contribuição vibracional de Debye (Eq. 4) permite isolar essas contribuições que podem, então, ser modeladas apropriadamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óxido formado pelo método apresentado no tópico (2) foi Al_2MnO_4 conforme pode ser observado na difração apresentada na Figura 1.

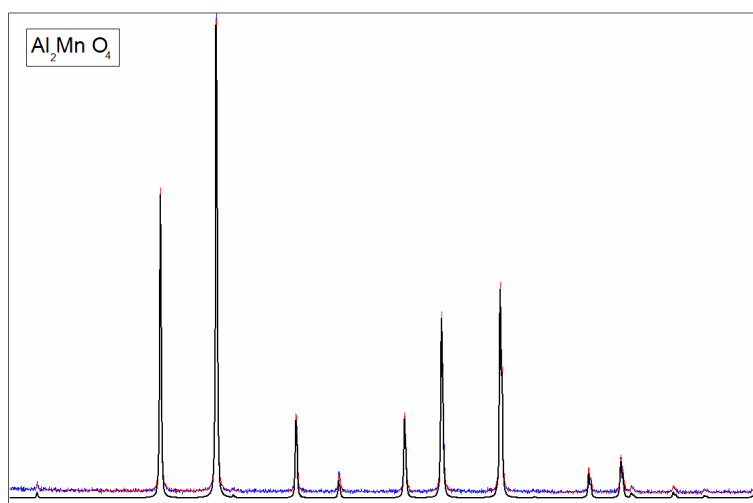


Figura 1. Difração de raios-X do óxido duplo Al_2MnO_4 sintetizado a 1.000°C durante 96 horas.

Os picos finos indicam um material bem cristalino. A presença de outros óxidos normalmente não era observada exceto quando ocorria algum erro na estequiometria das soluções precursoras. Nesta situação específica, os óxidos eram Al_2O_3 , ou MnO , dependendo do tipo de desvio da composição. De fato, é possível criar soluções com quantidades bem definidas de óxidos residuais, ou somente do óxido duplo.

Os valores da capacidade calorífica a pressão constante por mol do óxido Al_2MnO_4 (J/mol.K) foram plotados em função da temperatura conforme apresentado na Figura 2. Observa-se claramente a existência de um pico em torno de 30 K e outro em torno de 6 K.

Estes picos são muito semelhantes à anomalia observada no comportamento térmico da resistividade elétrica de óxidos envolvendo Mn e La sob o efeito de campos magnéticos.⁽¹⁰⁾ Isto sugere que o fenômeno observado esteja relacionado à natureza magnética do material. Convém mencionar também que óxidos de

manganês, tais como MnO_2 , Mn_2O_3 , e Mn_3O_4 exibem anomalias no comportamento de C_p em baixas temperaturas. Estas foram descritas como fenômenos magnéticos.⁽¹¹⁾

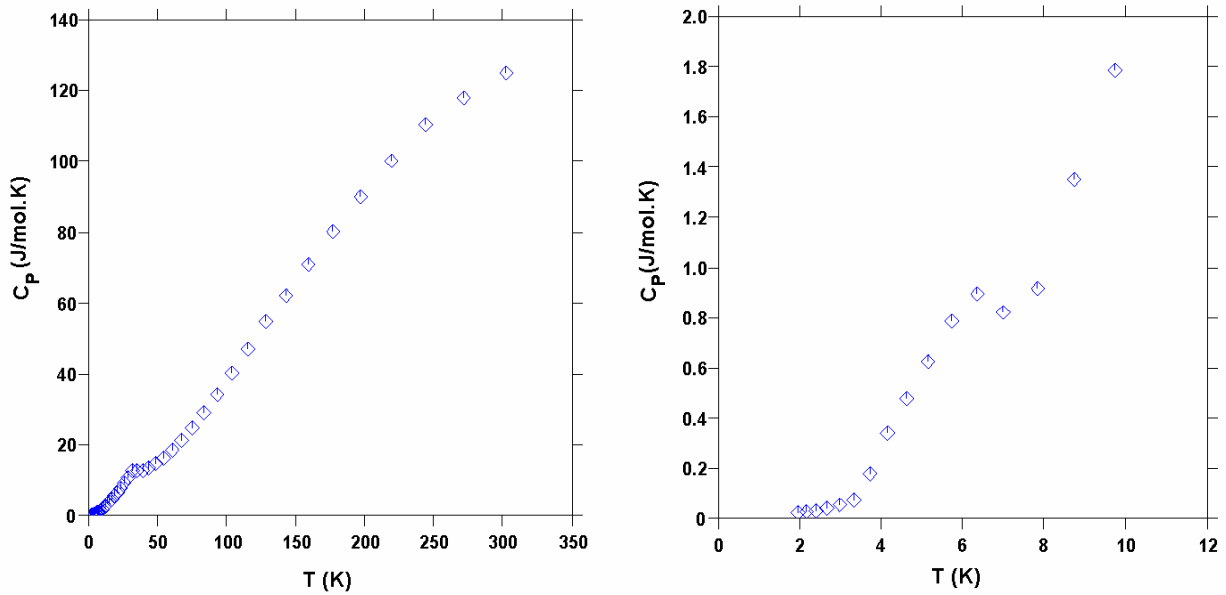


Figura 2. C_p do óxido Al_2MnO_4 entre 2 K e 300 K.

Tabela 1. Parâmetros característicos da contribuição vibracional

θ_D	286,4741 K
$1/d$	$91,8024 \text{ K}^{-1}$
a	$-1,0416 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-2}$
b	$-5,9812 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-3}$
c	$-1,09617 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

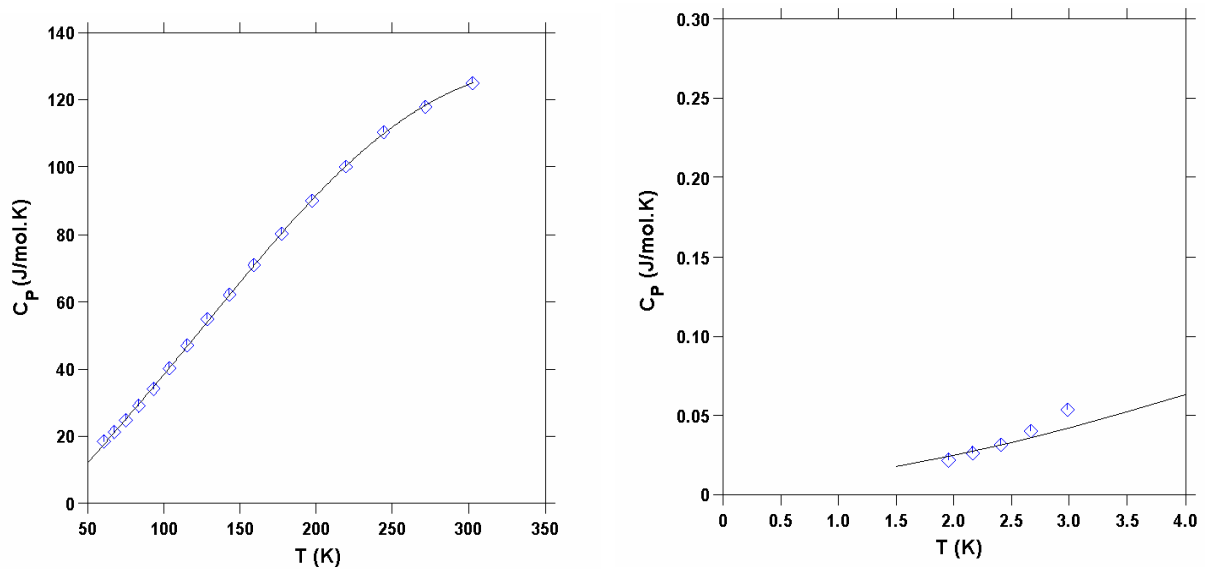


Figura 3. Valores de C_p do óxido Al_2MnO_4 de natureza predominantemente vibracional.

O ajuste do componente vibracional da capacidade calorífica foi feito desconsiderando-se os dados onde o fenômeno magnético se faz presente. A qualidade do ajuste se mostrou bastante satisfatória considerando-se os erros experimentais inerentes à técnica utilizada como pode ser observado na Figura 3. Os parâmetros ajustados foram inseridos na Tabela 1.

A contribuição magnética foi descrita por um modelo empírico, uma única função pseudo-voigt para descrever o pico principal. A qualidade do ajuste também é muito boa (Figura 4).

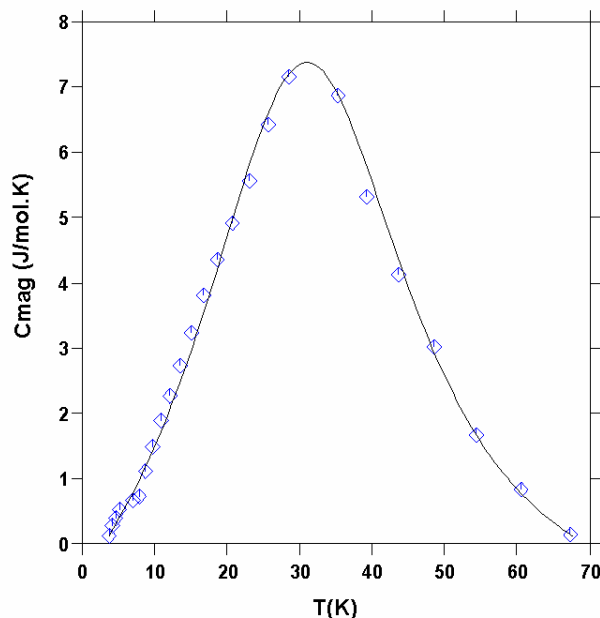


Figura 4. Valores de C_p do óxido Al_2MnO_4 de natureza predominantemente magnética.

Admitindo-se válida a terceira lei da termodinâmica para o material de interesse, os modelos de C_p ajustados resultam em um valor para a entropia a 298,15 K igual a 117,3 J/mol.K, sendo o erro estimado de 0,9 J/mol.K para mais ou para menos. Este valor é 13% maior que o valor proveniente do banco SSUB3 (103,8 J/mol.K), acessível através do programa Thermocalc, e 11% maior que o valor reportado por Kubaschewski⁽¹²⁾ (105,4 J/mol.K) As discrepâncias podem ser provavelmente explicadas pela exclusão da contribuição magnética nos valores estimados. A entropia magnética calculada com base nos dados da Fig. (4) apresentou um valor igual a 8,4 J/mol.K, valor este da mesma ordem de grandeza da entropia magnética reportada na literatura para o MnO_2 ⁽¹³⁾ (10,9 J/mol.K).

5 CONCLUSÕES

Foi determinada a capacidade calorífica a pressão constante do óxido Al_2MnO_4 na faixa de 2 K a 300K. Este óxido apresenta uma transição de natureza magnética na faixa entre 4 K e 60 K, similar à encontrada em espinélios contendo manganês,⁽¹⁰⁾ mas ainda não explicada completamente. A entropia de formação do Al_2MnO_4 a 298,15 K foi calculada em $117,3 \pm 0,9$ J/mol.K.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq. Rogério Navarro Correia de Siqueira agradece a bolsa da CAPES.

REFERÊNCIAS

- 1 Mills K. C. Basicity and optical basicity of slags, in: Slag Atlas, 2nd Ed., Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, 1995, p. 9-19.
- 2 Costa e Silva, A. Thermodynamic aspects of inclusion engineering in steels. *Rare Metals*, v. 25, n. 5, p. 1-8, 2006.
- 3 Saunders N., Miodownik, A. P. CALPHAD – Calculation of phase diagrams, a comprehensive guide, UK: PERGAMON, 2005, cap. 9, p. 261-296.
- 4 Matsunaga Y., Kawaji H., Atake T., Takahashi H., Hashimoto T. Analysis of structural and magnetic phase transition behaviors of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ by measurement of heat capacity with thermal relaxation technique. *Thermochimica Acta*, v. 74, n. 1-2, p. 57-61, 2008.
- 5 Reddy B. P. N., Reddy P. J. Thermal expansion of some ferrites. *Physics status solidi*, v. 17-A, 1973.
- 6 Guiqin D., Wei L., Zheng A. et al. Thermal expansion of the low temperature form of BaB_2O_4 . *Journal of the American ceramic society*, v. 73, n. 8, p. 2526-2527, 1990.
- 7 Ansara, I., Burton B., Chen Q. Models for composition dependence. *CALPHAD*, v. 24, n. 1, p. 19-40, 2000.
- 8 Chase M. W., Ansara I., Dinsdale A. et al. Thermodynamic models and data for pure substances and other end-members of solutions – heat capacity models for crystalline phases from 0 K up to 6000 K. *CALPHAD*, v. 19, n. 4, p. 437- 447, 1995.
- 9 Fontaine D., Fries S. G., Inden G. Thermodynamic models and data for pure substances and other end-members of solutions – “lambda” transitions. *CALPHAD*, v. 19, n. 4, p. 499 – 536, 1995.
- 10 Dagoto E., Tokura Y. Strongly correlated electronic materials: present and future. *MRS bulletin*, v. 33, n. 11, p. 1037-1045, 2008.
- 11 Richard A. M., Bruce A. H. Low temperature heat capacity of MnO_2 , Mn_3O_4 , and Mn_2O_3 . *Journal of chemical thermodynamics*, v. 17, p. 165-181, 1985.
- 12 Kubaschewski O. The thermodynamic properties of double oxides (a review). *High temperature – high pressures*, v. 4, p-1-12, 1972.
- 13 Saunders N., Miodownik, A. P. CALPHAD – Calculation of phase diagrams, a comprehensive guide, UK: PERGAMON, 2005, cap. 8, p. 240.