



# NOVO MODELO DE ENERGIA DE GIBBS PARA O ESPINÉLIO $Al_2MnO_4$ <sup>1</sup>

Rogério Navarro Correia de Siqueira<sup>2</sup>  
Roberto Ribeiro de Aveliz<sup>3</sup>  
Angelo Márcio de Souza Gomez<sup>4</sup>

## Resumo

Medidas de capacidade calorífica à pressão constante na faixa entre 2 e 873 K permitiram a construção de um novo modelo de energia de Gibbs molar para o espinélio  $Al_2MnO_4$ . O modelo foi empregado no acesso do diagrama de fases do sistema  $Al_2O_3$ -MnO e permitiu uma melhor descrição dos dados termodinâmicos disponíveis na literatura em comparação com o modelo já existente no banco SSUB3.

**Palavras-chave:** Energia de Gibbs;  $Al_2MnO_4$ ; Capacidade calorífica a pressão constante.

## A NOVEL GIBBS ENERGY MODEL FOR THE SPINEL $Al_2MnO_4$

## Abstract

Measurements of molar heat capacity at constant pressure in the range between 2 and 873 K enabled the construction of a new molar Gibbs energy model for the spinel  $Al_2MnO_4$ . The new model was applied in the assessment of the system  $Al_2O_3$ -MnO, and resulted in a better overall description of the available thermodynamic data in comparison with the results obtained with the model already implemented in the SSUB3 database.

**Key words:** Gibbs energy;  $Al_2MnO_4$ ; Heat capacity at constant pressure.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro químico, D.C. e pós doutorando da Universidade Católica do Rio de Janeiro

<sup>3</sup> Engenheiro metalúrgico, PHD e professor da Universidade Católica do Rio de Janeiro

<sup>4</sup> Físico, PHD, professor da Universidade Federal do estado do Rio de Janeiro



## 1 O SISTEMA $Al_2O_3$ - $MnO$

O sistema  $Al_2O_3$ - $MnO$  vem despertando a atenção da comunidade científica há bastante tempo. A primeira investigação diz respeito à pesquisa conduzida por Olsen e Heyner,<sup>(1)</sup> que obtiveram pontos da linha liquidus 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. Olsen e Heyner<sup>(1)</sup> 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 de  $FeO$  é igual a zero permitiu a obtenção de estimativas para a liquidus do sistema  $Al_2O_3$  –  $MnO$ . Olsen e Heyner<sup>(1)</sup> detectaram a presença de duas reações invariantes, uma na região rica no componente  $Al_2O_3$  ( $1.993 \pm 15$  K) e outra na região rica em  $MnO$  ( $1793 \pm 15$  K). Os dados sugerem que o óxido duplo  $Al_2MnO_4$  se funde de forma incongruente em uma reação peritética em torno de  $1.993 \pm 15$  K, e forma um eutético na região rica em  $MnO$  de isoterma em torno de  $1.793 \pm 15$  K.

Posteriormente, Novokahatski<sup>(2)</sup> estudou a fusão dos componentes  $Al_2O_3$ ,  $MnO$  e  $Al_2MnO_4$  construindo cones pirométricos; os cones eram aquecidos em atmosfera constituída por argônio e hidrogênio e a deformação permanente do cone indicava o início da fusão. Novokahatski<sup>(2)</sup> concluiu que o óxido  $Al_2MnO_4$  se funde de maneira congruente em  $2.123 \pm 15$  K. O autor empregou a mesma técnica para determinar as temperaturas invariantes presentes no sistema e verificou que o óxido  $Al_2MnO_4$  participa de dois eutéticos, um no lado rico em  $MnO$  de isoterma definida por  $1.793 \pm 15$  K e outro no lado rico em  $Al_2O_3$  de magnitude igual e  $1.993 \pm 15$  K.

Alguns anos depois Jacob<sup>(3)</sup> realizou uma série de experimentos com o sistema  $Al_2O_3$  -  $MnO$ , visando tanto a determinação de pontos da liquidus, quanto medidas de valores de atividade química do óxido  $MnO$ . Nos experimentos para o estudo do diagrama de fases, Jacob<sup>(3)</sup> utilizou inicialmente um forno com atmosfera evacuada, onde mediu as temperaturas de fusão dos óxidos puros, bem como também os pontos eutéticos em ambos os lados do diagrama. As amostras eram mantidas por trinta minutos em cada temperatura, sendo então rapidamente resfriadas mediante contato com o ar atmosférico. As composições iniciais de cada mistura foram determinadas via difração de raios-X. A composição do líquido nos pontos eutéticos foi avaliada mediante análise no microscópio eletrônico de varredura a partir da aquisição de espectros de dispersão de raios-X (EDS). Pontos da liquidus na região rica em  $MnO$  foram obtidos em uma série de outros experimentos, mediante o equilíbrio de misturas contendo  $MnO$  e  $Al_2MnO_4$  em cadinhos de platina. A atmosfera era constituída por uma mistura de argônio e oxigênio; nesses experimentos a pressão parcial de oxigênio variou na faixa entre  $10^{-6}$  atm e  $10^{-8}$  atm. O controle da pressão parcial de oxigênio inibe a contaminação da fase espinélio por espécies  $Mn^{+3}$ , bem como também a redução do manganês a manganês metálico, que poderia difundir para o cadinho. As misturas eram resfriadas com nitrogênio líquido e a composição das fases determinada via EDS. O autor detectou a ocorrência de solubilidade parcial do  $Al_2O_3$  na estrutura do  $MnO$  no experimento realizado em 1973 K. Jacob<sup>(3)</sup> estudou ainda o equilíbrio em uma mistura de  $MnO$  e manganês metálico em um cadinho selado de alumina em 1823 K e 1973 K. Após três horas o cadinho foi seccionado e a secção analisada no microscópio eletrônico de varredura. Foi possível detectar a formação de cristais do óxido  $Al_2MnO_4$  na região próxima à parede do cadinho. Análises de EDS conduzidas



em amostras oriundas do equilíbrio em 1973 K evidenciaram reduzida solubilidade do MnO na estrutura do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Adicionalmente, a estrutura do óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  apresenta deficiência de manganês tanto em 1823 K quanto em 1973 K, ou seja, se comporta como uma fase não estequiométrica no equilíbrio estabelecido nessas temperaturas. A temperatura de fusão congruente do óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  ( $2114 \pm 15$  K) bem como as isotermas eutéticas ( $2030 \pm 15$  K e  $1802 \pm 15$  K) medidas por Jacob<sup>(3)</sup> apresentam concordância com os valores reportados vinte anos antes por Novokahatski.<sup>(2)</sup>

Dados de atividade química do MnO na fase escória foram determinados por Jacob<sup>(3)</sup> mediante o equilíbrio de misturas dos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  e MnO inseridas em barcas de platina. A concentração de oxigênio na atmosfera foi controlada mediante a injeção de uma mistura composta por CO e  $\text{CO}_2$ . Um fio de platina é inserido no interior da amostra, e, após o equilíbrio, que segundo o autor era alcançado após oito horas, a fração atômica de manganês na platina é aferida. Com base neste valor pode-se calcular a atividade química do MnO na fase escória. A técnica foi utilizada para a obtenção de valores de atividade em 1873 K e 1923 K. Os dados em 1923 K se mostraram ligeiramente distintos dos obtidos anos antes por Sharma e Richardson<sup>(4)</sup> mediante a aplicação da mesma técnica.

Jung et al.<sup>(5)</sup> acessaram as propriedades termodinâmicas do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO, e argumentam que a proposta de que o óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  se funde de forma congruente não permite um ajuste satisfatório da totalidade dos dados termodinâmicos publicados para este sistema, indo de encontro aos resultados de Novokahatski<sup>(2)</sup> e Jacob.<sup>(3)</sup> Convém comentar, no entanto, que não existem dados termodinâmicos publicados na literatura que permitam uma precisa avaliação da energia de Gibbs da fase espinélio, ou seja, a dificuldade encontrada por Jung et al.<sup>(5)</sup> pode ser oriunda não da inconsistência presente nos dados obtidos pelos mencionados autores, mas sim pela utilização de um modelo de energia de Gibbs do óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  inconsistente com a realidade.

O presente trabalho apresenta como objetivo a proposição de um novo modelo de energia de Gibbs para o espinélio  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  em sua forma estequiométrica, cuja construção se fundamenta em dados experimentais de capacidade térmica à pressão constante na faixa de 2 K a 873 K, apresentados recentemente por Navarro.<sup>(6)</sup> O novo modelo é comparado com o modelo existente no banco SSUB3 [6] no que diz respeito ao acesso das informações termodinâmicas disponíveis na literatura para o pseudo-binário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO. Todos os cálculos foram realizados empregando-se o software Thermocalc.

## 2 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA PRELIMINAR

Uma avaliação preliminar do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MnO foi realizada com o intuito de se comparar as duas hipóteses atualmente existentes para a fusão do óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ . O procedimento seguido é consistente com a metodologia CALPHAD.<sup>(7)</sup> Todos os óxidos puros ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, e  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ ) foram tratados como estequiométricos, empregando-se as informações contidas no banco de dados SSUB3.<sup>(8)</sup> A energia de Gibbs da fase escória foi calculada com o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye.<sup>(9)</sup>

Em ambos os casos os dados da liquidus puderam ser descritos de forma quantitativa (Figuras 1 e 2). Nas figuras apenas os dados associados aos pontos em azul foram considerados no ajuste.

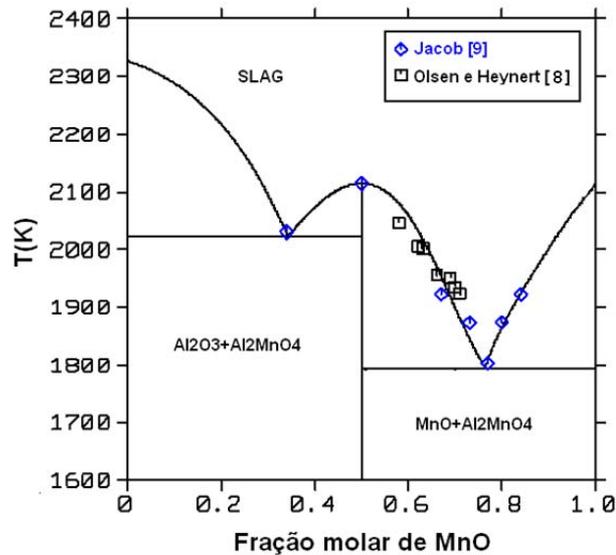


Fig. 1 Possível diagrama de fases para o sistema  $Al_2O_3$ -MnO

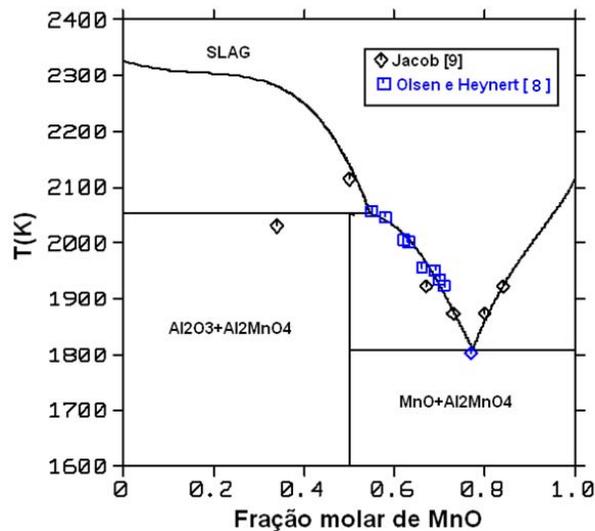


Figura 2. Possível diagrama de fases para o sistema  $Al_2O_3$ -MnO.

A linha liquidus na região rica em  $Al_2O_3$  calculada com os parâmetros do ajuste considerando a reação peritética apresenta uma curvatura característica de uma reação tipo decomposição spinodal; não existem dados na literatura que suportem este fenômeno para o presente sistema. Adicionalmente, no que diz respeito aos dados de atividade química (Figuras 3 e 4), a hipótese de que o óxido  $Al_2MnO_4$  se decompõe através de uma reação peritética impede a satisfatória descrição dos patamares de isoatividade em 1.923 K e 1.873 K.

Por outro lado, de forma consistente com os comentários de Jung et al.<sup>(5)</sup> os parâmetros estimados para a fase escória, bem como também o parâmetro de correção da energia de Gibbs do espinélio  $Al_2MnO_4$  apresentam magnitudes significativamente mais expressivas no ajuste com a fusão congruente (Tabela 1). Tal comparação não permite por si só descartar a hipótese de fusão congruente, dado que o modelo de energia de Gibbs do óxido  $Al_2MnO_4$  proveniente do SSUB3 não se apresenta fundamentado em dados termodinâmicos reais da fase em questão.

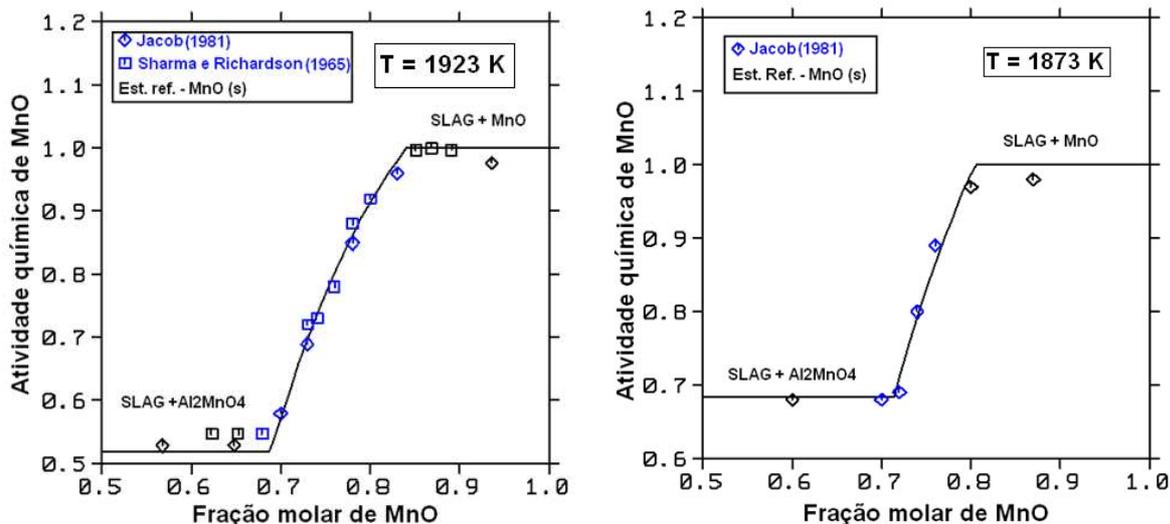


Figura 3. Atividade química do MnO em 1923 K e 1873 K – fusão congruente.

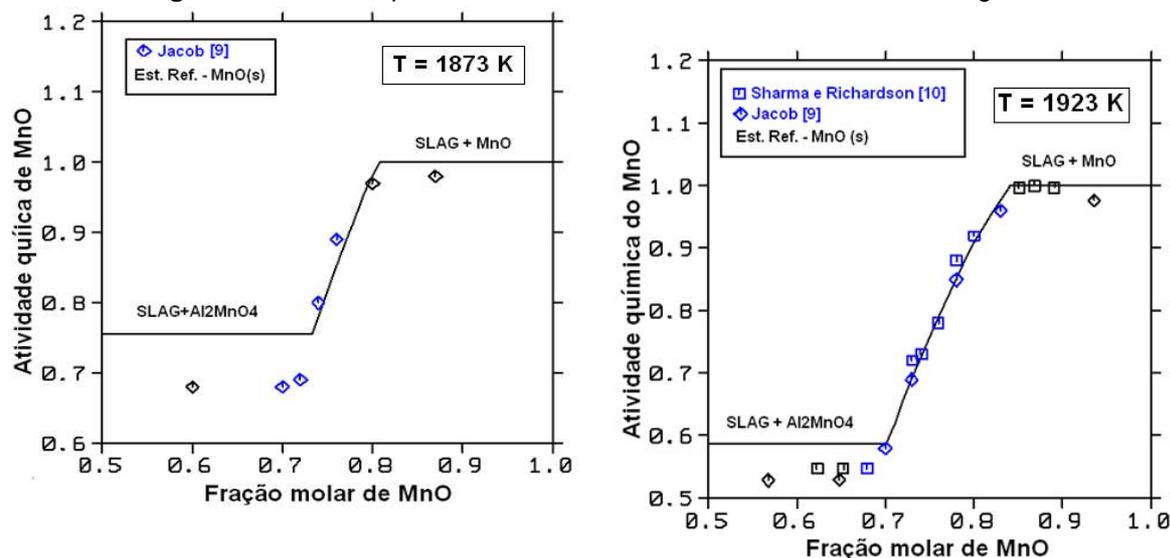


Figura 4. Atividade química do MnO em 1923 K e 1873 K – peritético.

Tabela 1. Parâmetros estimados no ajuste preliminar

$E_{Mn,Al}$	$W_{Mn,Al}$	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

### 3 ENERGIA DE GIBBS DO ESPINÉLIO $Al_2MnO_4$

A dependência térmica da energia de Gibbs molar de um óxido estequiométrico qualquer pode ser modelada para temperaturas acima de 298.15 K, uma vez conhecendo-se a entropia molar e entalpia de formação a 298.15 K na pressão de interesse, e um modelo para a capacidade térmica nesta mesma



pressão, que funcione de 298.15 K até a temperatura de interesse. Fixando-se a pressão em uma atmosfera, tem-se:

$$G^o = H_{298}^o - TS_{298}^o + \int_{298.15}^T C_p^o dT - T \int_{298.15}^T \left( \frac{C_p^o}{T} \right) dT \quad 1$$

Recentemente, Navarro<sup>(6)</sup> apresentou dados de capacidade calorífica ( $C_p$ ) do óxido  $Al_2MnO_4$  à 1 atm, na faixa entre 2 e 873 K. Os valores obtidos na faixa entre 2 K e 300 K foram utilizados para o cálculo da entropia molar a 298.15 K. Os valores entre 300 e 873 K foram modelados através da função proposta por Berman e Brown<sup>(10)</sup>, representada na equação (2).

$$C_p = k_0 + k_1 T^{-0.5} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} \quad 2$$

Os parâmetros  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ , e  $k_3$  são ajustados aos dados experimentais característicos de cada fase. A função (2) apresenta o atrativo de resultar em extrapolações satisfatórias em elevadas temperaturas. Isso é importante, pois o modelo de interesse deve ser válido até a temperatura de fusão congruente do óxido (2214 K). Empregando-se os dados experimentais sugeridos por Navarro<sup>(6)</sup> em conjunto com o valor de entalpia de formação proveniente do banco SSUB3 pôde-se chegar à seguinte equação para o cálculo da energia de Gibbs do óxido  $Al_2MnO_4$ .

$$G = -2014360.336 + 2265.652T - 295.448T \ln T - 157.312 \cdot 10^2 \sqrt{T} - \frac{88.5445 \cdot 10^5}{T} + \frac{62.5042 \cdot 10^7}{T^2} \quad 3$$

A função (3) é termodinamicamente consistente, uma vez que seu gráfico apresenta natureza côncava para toda a faixa de temperatura. O novo modelo de  $G$  se mostra idêntico ao modelo contido no banco SSUB3 em temperaturas próximas a 298.15 K, porém, em temperaturas elevadas, discrepâncias significativas podem ser notadas (Figura 5).

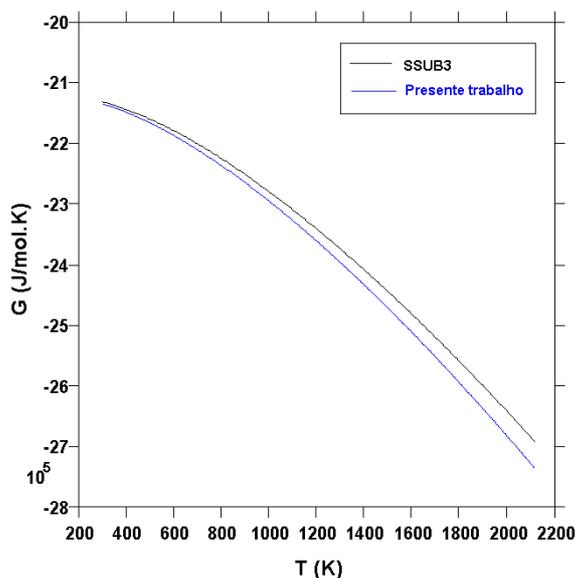


Figura 5. Modelos de  $G$  para o óxido  $Al_2MnO_4$ .

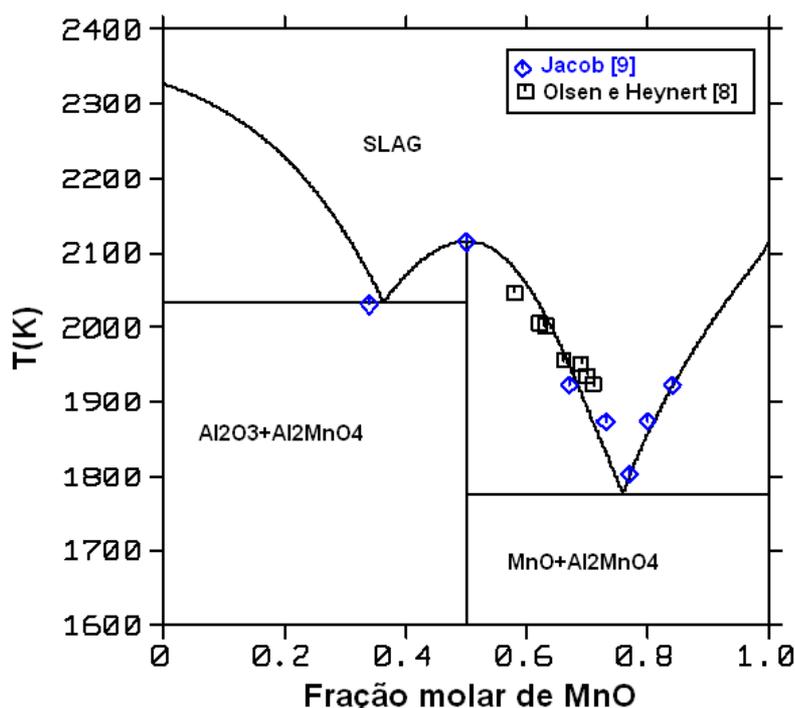


#### 4 REAVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DO SISTEMA $Al_2O_3$ - $MnO$

Empregando-se os mesmos dados experimentais utilizados no ajuste descrito no tópico (2) realizou-se novamente o acesso termodinâmico do sistema  $Al_2O_3$ - $MnO$ , substituindo-se o modelo do SSUB3 para a energia de Gibbs da fase espinélio pelo modelo aqui proposto. Percebe-se claramente que todos os dados podem ser descritos de forma quantitativa (Fig. 6). Desvios significativos nos pontos eutéticos podem, no entanto, ser observados, conforme indicam os dados da Tabela 2.

**Tabela 2.** Propriedades invariantes calculadas com novo modelo de  $G$  para o óxido  $Al_2MnO_4$

Reação invariante	Valores experimentais	Valores calculados
Escória + $Al_2O_3$ + $Al_2MnO_4$	$T = 2030 \pm 15$ K $X(MnO) = 0.34 \pm 0.02$	$T=2033$ K $X(MnO) = 0.27$
Escória + $Al_2O_3$	$T=2114 \pm 15$ K	$T=2116$ K
Escória + $MnO$ + $Al_2MnO_4$	$T=1802 \pm 15$ K $X(MnO) = 0.77 \pm 0.02$	$T=1777$ K $X(MnO)=0.76$



**Figura 6.** Diagrama de fases recalculado para o sistema  $Al_2O_3$ - $MnO$ .

De acordo com Jacob,<sup>(3)</sup> o equilíbrio nas isotermas eutéticas deve ser fortemente influenciado pelo fato do óxido  $Al_2MnO_4$  apresentar natureza não estequiométrica em temperaturas acima de 1700 K; de acordo com o autor, cátions  $Mn^{+2}$  e  $Al^{+3}$  podem trocar de posição (desordem catiônica), fenômeno este já conhecido dentre outros óxidos que também cristalizam na forma de um espinélio.<sup>(11)</sup> A possibilidade de desordem catiônica não foi considerada na construção do modelo (3). Neste caso deve-se empregar o formalismo da energia composta,<sup>(12)</sup> que utiliza a energia de Gibbs da forma estequiométrica como parte da função de referência. A

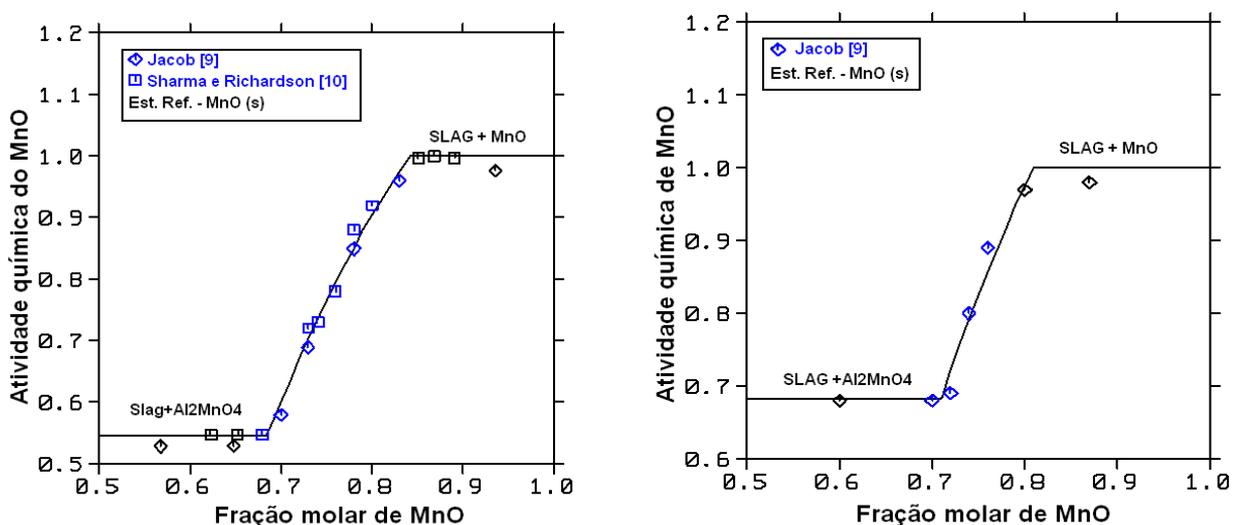


função resultante apresenta dependência térmica não linear, de forma que para uma dada composição, a diferença entre o valor real e o valor calculado somente com a proposta estequiométrica não pode ser descrita pela simples adição de um termo na forma  $A+B*T$ .

**Tabela 3.** Parâmetros ajustados com o novo modelo de  $G$  para o óxido  $Al_2MnO_4$ .

$E_{Mn,Al}$ (J/mol)	$W_{Mn,Al}$ (J/mol)	Correção $G_{Al_2MnO_4}$ (J/mol)
$-18115 + 18347 X_{Al_2O_3}$	$-33399 - 29908 X_{Al_2O_3}$	$+4357$

Os parâmetros estimados (Tabela 3) apresentam magnitude significativamente inferior, quando comparados aos valores obtidos no ajuste preliminar considerando a hipótese de fusão congruente (tópico 2). A correção entálpica introduzida na energia de Gibbs do óxido  $Al_2MnO_4$  obtida com o novo modelo de  $G$  é uma ordem de grandeza inferior ao valor estimado no ajuste do tópico (2). Outro fato notável diz respeito à concordância em nível quantitativo entre valores calculados e experimentais para os pontos da líquidus, dados de atividade química e valores dos patamares de iso-atividade  $Al_2MnO_4$  – escória. Jacob<sup>(3)</sup> sugere que a desordem catiônica presente no óxido  $Al_2MnO_4$  não deve influenciar os mencionados equilíbrios, tampouco o ponto de fusão congruente, onde a fração molar de MnO na fase escória deve necessariamente apresentar magnitude igual a 0.5; a temperatura de fusão congruente calculada é de fato idêntica ao valor experimental. Cenário distinto é sugerido por Jacob<sup>(3)</sup> no que diz respeito aos equilíbrios eutéticos. Nessas condições o emprego de um modelo estequiométrico para a energia de Gibbs do óxido  $Al_2MnO_4$  deve gerar desvios mensuráveis em relação aos valores experimentais. Realmente, apenas para esses pontos desvios superiores ao erro experimental foram observados. Este tipo de comportamento é consistente com a observação de que a desordem catiônica não foi incorporada na formulação do modelo  $G$  aqui proposto (Eq. 3), indicando que este se encontra próximo do esperado para o óxido  $Al_2MnO_4$  enquanto descrito como uma fase estequiométrica.



**Figura 7.** Atividade química do óxido MnO em 1923 K e 1873 K – fusão congruente.



## 5 CONCLUSÕES

No presente trabalho é proposto um novo modelo de energia de Gibbs para o óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$ , em sua forma estequiométrica. O modelo é fundamentado em dados experimentais recentes de capacidade calorífica à pressão constante. Os resultados obtidos indicam que o novo modelo permite uma melhor descrição das propriedades termodinâmicas do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ , estando, portanto, mais próximo da realidade física do óxido em questão. Esse modelo pode ser futuramente utilizado na construção de uma proposta mais abrangente, fundamentada no formalismo da energia composta que incorpore em sua formulação a possibilidade de desordem catiônica.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq. Rogério Navarro Correia de Siqueira agradece a bolsa da CAPES e a bolsa FAPERJ Nota 10.

### REFERÊNCIAS

- 1 Olsen, W., Heynert, G. **Arch. Eisenhüttenwesen**, v. 26. p. 567-575 (1955)
- 2 Novokahatiski A. N.; Lenev M. N.; Savinskaya A. A., et al. Equilibrium diagram of the  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Corundum}) - \text{MnO}$  System. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 2, p.231-232 (1966)
- 3 Jacob, K. T. Revision of the thermodynamic data on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  melts. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 20, n. 1, p. 89-92, (1981)
- 4 SHARMA, R. A.; RICHARDSON, F. D. **Transactions of the Metallurgical Society AIME**, v. 233, p. 1586 - 1965.
- 5 Jung, I.; Kang Y.; Decterov S. A.; et al. Thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems, and applications to inclusion engineering. **Metalurgical and Materials Transactions B**, v. 35, p. 258-268, 2004.
- 6 Navarro, R. C. S. **Investigação do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ : propriedades termodinâmicas do óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$** . Tese de doutorado apresentada no instituto de engenharia de materiais da PUC-rio, setembro, 2009.
- 7 Sounders, N.; Miodovinki, A. P. **CALPHAD (Calculation of phase diagrams): a comprehensive guide**. Cambridge, 1998.
- 8 Hack, K. **The SGTE Casebook: Thermodynamics at work**. Wood Head Publishing Limited, Cambridge, 2009.
- 9 KAPOOR, M., L.; FROHBERG M., G. **Theoretical treatment of activities in silicate melts**. Chemical metallurgy of iron and steel. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL CHEMISTRY – APPLICATIONS IN FERROUS METALLURGY. Chemical metallurgy of iron and steel: proceedings. London: Iron and Steel Institute, 1973, p. 17-22.
- 10 BERMANN R. G.; BROWN, T. H. Heat Capacity of minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ : representation, estimation, and high temperature extrapolation. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 89, n.2-3, p. 169-183, 1985.
- 11 Johnatan, A. B.; Mossin P.; Robin, W. G. et al. Predicting lattice parameter as a function of cationic disorder in the spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . **J. Phys. Cond. Mater.**, v. 17, p. 7621-7631, 2005.
- 12 Hillert, M. The compound energy formalism. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 320, p. 161-176, 2001.