

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

Trabalho de Formatura

**Orientador : Prof. Dr. Engº. Eduardo Camargo de Oliveira Pinto
Supervisor : Engº. João Batista Ferreira Neto
Aluno : Jorge Jacobsohn Wolvovich**

Introdução

Uma das ferramentas mais importantes na metalurgia é a termodinâmica, mas a termodinâmica só pode ser utilizada se existirem os dados necessários para sua aplicação. Por outro lado é importante também o máximo aproveitamento dos dados obtidos e, se possível, determinar novos dados a partir dos já obtidos.

No presente trabalho foi estudado o sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, que é um sistema de extrema importância, sobretudo na área da pirometalurgia, mas que ainda apresenta alguns pontos onde a literatura é relativamente pobre em dados a respeito da atividade de CaO e Al_2O_3 .

Os principais artigos que determinam as atividades dos componentes no sistema são os de autoria de Chipman e Rein⁽¹⁾ (figuras 1 e 2), e Kay e Taylor⁽²⁾ (figuras 3,4 e 5). Ambos os artigos apresentam diagramas ternários com linhas de iso-atividades de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 (ou CaO , SiO_2 e $\text{AlO}_{1.5}$). Dentre eles o de Chipman e Rein⁽¹⁾ é o que tem maior aceitação quanto aos resultados. Apesar de ser o mais aceito, o artigo de Chipman e Rein não determina as atividades de CaO e Al_2O_3 para composições com fração de CaO inferior a aproximadamente 20%.

Então, a partir do diagrama elaborado por Chipman e Rein⁽¹⁾, foram calculadas as atividades de CaO e $\text{AlO}_{1.5}$ a 1550°C para alguns pontos do diagrama através da forma integral da equação de Gibbs-Duhem para sistema ternários desenvolvida por Schumann⁽³⁾.

Os valores obtidos foram comparados com os resultados obtidos pelo trabalho de Kay e Taylor⁽²⁾, e alguns ainda foram comparados com os resultados que seriam obtidos por simples extrapolação matemática.

É importante perceber que o objetivo deste trabalho foi, não só a verificação da confiabilidade dos dados da literatura, mas também o aprimoramento de uma ferramenta muito importante na termodinâmica : a aplicação da equação de Gibbs-Duhem para sistemas ternários.

Introdução teórica

- Aplicação da forma integral da equação de Gibbs-Duhem para a determinação de atividades num sistema ternário:

A equação de Gibbs-Duhem para um sistema de três componentes, a pressão e temperatura constantes, é dada por : $n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + n_3 \cdot d\mu_3 = 0$, (1)

onde n é o número de moles do componente e

μ é o potencial químico do componente.

A aplicação da equação de Gibbs-Duhem nessa forma não é possível, assim foram desenvolvidos alguns métodos de aplicação dessa equação. O mais conhecido foi desenvolvido por Schuhmann⁽³⁾ e parte de um desenvolvimento matemático da equação de Gibbs-Duhem para sistemas ternários (equação 1) e chega na forma integral da equação de Gibbs-Duhem :

$$\left[\ln(a_2^B) = \ln(a_2^A) - \int_{\ln(a_1^A)}^{\ln(a_1^B)} \left(\frac{\partial n_1}{\partial n_2} \right)_{\mu_1, n_3} \right]_{n_2/n_3} \quad (2)$$

Para a utilização dessa equação é necessário ter bem conhecida a atividade de pelo menos um componente (no nosso caso SiO_2).

Assim a atividade de a_2^B é determinada, sendo a_1^B conhecido, a partir de um ponto A, que tenha a mesma relação n_2/n_3 que o ponto B, com atividades a_1^A e a_2^A conhecidas.

Para que se possa utilizar essa equação, é necessário "plotar" a função a ser integrada $(\partial n_1 / \partial n_2) \times \ln(a_1)$. "Plotada" essa função basta escolher um ponto de atividade a_1 e a_2 conhecida (ponto A) na iso-relação desejada, calcular a área entre a_1^A e a_1^B e finalmente calcular a_2^B .

Metodologia utilizada na aplicação da forma integral da equação de Gibbs-Duhem :

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia simples para a aplicação da forma integral da equação de Gibbs-Duhem:

- Inicialmente foi traçada uma reta unindo o vértice SiO_2 ao ponto onde seriam determinadas as atividades (garantindo assim a iso-relação $\text{CaO}/\text{AlO}_{1.5}$)

- A seguir foi escolhido um ponto de atividade conhecida de CaO e outro de $\text{AlO}_{1.5}$ para servir de base para a determinação das respectivas atividades

- Posteriormente foram traçadas retas tangentes às curvas de atividade de SiO_2 nos pontos de intersecção com a reta traçada, desde a intersecção com a atividade de SiO_2 imediatamente inferior ao ponto de base escolhido até a intersecção com a atividade de SiO_2 imediatamente superior ao ponto onde se quer determinar as atividades

- A seguir foram determinadas as relações $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ e $X\text{SiO}_2/X\text{AlO}_{1.5}$ para cada uma das atividades de SiO_2 interceptadas

- A partir dos valores determinados de $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ e $X\text{SiO}_2/X\text{AlO}_{1.5}$ foram montadas tabelas com os valores de $a\text{SiO}_2$, $\ln(a\text{SiO}_2)$ e $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ ou $X\text{SiO}_2/X\text{AlO}_{1.5}$, dependendo da atividade a ser calculada

- Nos casos em que o ponto onde se desejava determinar as atividades, ou o ponto base para a determinação, não estavam exatamente sobre uma curva de atividades de SiO_2 ,

foi feita uma interpolação simples para determinar a atividade de SiO_2 e a relação $\text{XSiO}_2/\text{XCaO}$ ou $\text{XSiO}_2/\text{XAlO}_{1.5}$, dependendo da atividade a ser calculada

- A seguir foi calculado o valor numérico da integral utilizando o método dos trapézios onde $[\ln(a\text{SiO}_2) - \ln(a'\text{SiO}_2)]$ era a altura e $\text{XSiO}_2/\text{XCaO}$ e $\text{X'SiO}_2/\text{X'CaO}$ (ou $\text{XSiO}_2/\text{XAlO}_{1.5}$ e $\text{X'SiO}_2/\text{X'AlO}_{1.5}$) eram as bases do trapézio

- Depois de determinada o valor numérico da integral, o seu valor era utilizado para a determinação da atividade desejada :

$$\ln(a\text{CaO}) = \ln(a\text{CaO}^{\text{base}}) - I \text{ ou}$$

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}) = \ln(a\text{AlO}_{1.5}^{\text{base}}) - I \text{ onde } I \text{ é o valor numérico da integral.}$$

É importante lembrar que as atividades calculadas foram $a\text{AlO}_{1.5}$ e que $(a\text{AlO}_{1.5})^2 = (a\text{Al}_2\text{O}_3)$

Determinação das atividades

Foram escolhidas as seguintes composições (a 1550°C) :

- em frações molares :

	%SiO ₂	%CaO	%AlO _{1.5}
1	64.3	16.5	19.2
2	58.5	16.1	25.4
3	63.8	27.3	8.9
4	71.8	15.1	13.1
5	74.7	10.2	15.1
6	66.7	18.5	14.8

- em massa :

	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃
1	67.0	16.0	17.0
2	61.5	15.8	22.7
3	65.9	26.3	7.8
4	74.0	14.5	11.5
5	77.0	9.8	13.2
6	69.1	17.9	13.0

Essas composições estão marcadas nos diagramas das figuras 6 e 7.

- Composição 1

A determinação das relações X_{SiO_2}/X_{CaO} e $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ podem ser vistas na figura 8.

A partir dos valores de X_{SiO_2}/X_{CaO} foi montada a tabela abaixo
O ponto base para a determinação de a_{CaO}^I foi $a_{SiO_2}=0.4$ e $a_{CaO}=0.002$

a SiO ₂	ln(aSiO ₂)	xSiO ₂ /xCaO
0.8	-0.223	1.383
0.75	-0.288	1.398
0.7	-0.357	1.413
0.6	-0.511	1.298
0.5	-0.693	1.244
0.4	-0.916	1.271

Calculando a integral através do método dos trapézios, temos:

$$\ln(a_{CaO}^I) = \ln 0.002 - [(-0.288 - 0.357) \cdot (1.398 + 1.413)/2 + (-0.357 - 0.511) \cdot (1.298 + 1.413)/2 + (-0.511 - 0.693) \cdot (1.244 + 1.298)/2 + (-0.693 - 0.916) \cdot (1.271 + 1.244)/2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{CaO}^I) = \ln 0.002 - [0.0970 + 0.2087 + 0.2313 + 0.2804] = -6.2146 - 0.8174 = -7.032$$

fazendo $a_{CaO}^I = 0.0009$.

A partir dos valores de $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ foi montada a tabela abaixo
O ponto base para a determinação de $a_{AlO_{1.5}}$ foi $a_{SiO_2}=0.5$ e $a_{AlO_{1.5}}=0.25$

a_{SiO_2}	$\ln(a_{SiO_2})$	$x_{SiO_2}/x_{AlO_{1.5}}$
0.8	-0.223	2.77
0.75	-0.288	2.31
0.7	-0.357	1.85
0.6	-0.511	1.16
0.5	-0.693	0.76

Para $a_{AlO_{1.5}}$ temos:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}}) = \ln 0.25 - [(-0.288 - -0.357) * (2.31 + 1.85) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.85 + 1.16) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.16 + 0.76) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}}) = \ln 0.25 - [0.1435 + 0.2318 + 0.1747] = -1.3863 - 0.5500 = -1.9363$$

fazendo $a_{AlO_{1.5}} = 0.14$ ou $a_{Al_2O_3} = 0.02$.

- Composição 2

A determinação das relações X_{SiO_2}/X_{CaO} e $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ podem ser vistas na figura 9.

A partir dos valores de X_{SiO_2}/X_{CaO} foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de a_{CaO^2} foi $a_{SiO_2}=0.32$ e $a_{CaO}=0.002$

a_{SiO_2}	$\ln(a_{SiO_2})$	x_{SiO_2}/x_{CaO}
0.7	-0.357	1.428
0.65	-0.431	1.388
0.6	-0.511	1.348
0.5	-0.693	1.295
0.4	-0.916	1.271
0.32	-1.139	1.155
0.3	-1.204	1.126

Utilizando integral através do método dos trapézios, temos:

$$\ln(a_{CaO^2}) = \ln 0.002 - [(-0.431 - -0.511) * (1.348 + 1.388) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.295 + 1.348) / 2 + (-0.693 - -0.916) * (1.271 + 1.295) / 2 + (-0.916 - -1.139) * (1.155 + 1.271) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{CaO^2}) = \ln 0.002 - [0.1094 + 0.2405 + 0.2861 + 0.2705] = -6.2146 - 0.9065 = -7.1211$$

fazendo $a_{CaO^2} = 0.0008$.

A partir dos valores de $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ foi montada a tabela abaixo.
O ponto base para a determinação de $a_{AlO_{1.5}^2}$ foi $a_{SiO_2}=0.47$ e $a_{AlO_{1.5}}=0.5$

a SiO ₂	ln(aSiO ₂)	xSiO ₂ /xAlO _{1.5}
0.7	-0.357	1.881
0.65	-0.431	1.513
0.6	-0.511	1.144
0.5	-0.693	0.7232
0.47	-0.755	0.6169
0.4	-0.916	0.3688

Para $a_{AlO_{1.5}}$ temos:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}^2}) = \ln 0.5 - [(-0.431 - -0.511) * (1.144 + 1.513) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (0.7232 + 1.144) / 2 + (-0.693 - -0.755) * (0.6169 + 0.7232) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}^2}) = \ln 0.5 - [0.1063 + 0.1699 + 0.0415] = -0.6931 - 0.3177 = -1.0108$$

fazendo $a_{AlO_{1.5}^2} = 0.36$ ou $a_{Al_2O_3^2} = 0.13$.

- Composição 3

A determinação das relações X_{SiO_2}/X_{CaO} e $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ podem ser vistas na figura 10.

A partir dos valores de X_{SiO_2}/X_{CaO} foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de a_{CaO^3} foi $a_{SiO_2}=0.66$ e $a_{CaO}=0.002$

a SiO ₂	ln(aSiO ₂)	xSiO ₂ /xCaO
0.8	-0.223	1.400
0.7	-0.357	1.272
0.66	-0.416	1.231
0.6	-0.511	1.169

Utilizando integral através do método dos trapézios, temos:

$$\ln(a_{CaO^3}) = \ln 0.002 - [(-0.223 - -0.357) * (1.400 + 1.272) / 2 + (-0.357 - -0.416) * (1.272 + 1.231) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{CaO^3}) = \ln 0.002 - [0.1784 + 0.0736] = -6.2146 - 0.2520 = -6.467$$

fazendo $a_{CaO^3} = 0.0015$.

A partir dos valores de $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ foi montada a tabela abaixo
O ponto base para a determinação de $a_{AlO_{1.5}^3}$ foi $a_{SiO_2}=0.43$ e $a_{AlO_{1.5}}=0.1$

a_{SiO_2}	$\ln(a_{SiO_2})$	$x_{SiO_2}/x_{AlO_{1.5}}$
0.8	-0.223	2.794
0.7	-0.357	2.038
0.6	-0.511	1.374
0.5	-0.693	0.985
0.43	-0.844	0.753
0.4	-0.916	0.654

Para $a_{AlO_{1.5}}$ temos:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}^3}) = \ln 0.1 - [(-0.223 - -0.357) * (2.794 + 2.038) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (2.038 + 1.374) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.374 + 0.985) / 2] + (-0.693 - -0.844) * (0.985 + 0.753) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}^3}) = \ln 0.1 - [0.3226 + 0.2630 + 0.2150 + 0.1311] = -2.303 - 0.9317 = -3.234$$

fazendo $a_{AlO_{1.5}^3} = 0.04$ ou $a_{Al_2O_3^3} = 0.0016$.

- Composição 4

A determinação das relações X_{SiO_2}/X_{CaO} e $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ podem ser vistas na figura 11.

A partir dos valores de X_{SiO_2}/X_{CaO} foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de a_{CaO^4} foi $a_{SiO_2}=0.46$ e $a_{CaO}=0.002$

a_{SiO_2}	$\ln(a_{SiO_2})$	x_{SiO_2}/x_{CaO}
0.9	-0.105	1.452
0.8	-0.223	1.370
0.7	-0.357	1.370
0.6	-0.511	1.227
0.5	-0.693	1.162
0.46	-0.777	1.144
0.4	-0.916	1.117

Utilizando integral através do método dos trapézios, temos:

$$\ln(a_{CaO^4}) = \ln 0.002 - [(-0.105 - -0.223) * (1.452 + 1.370) / 2 + [(-0.223 - -0.357) * (1.370 + 1.370) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.370 + 1.227) / 2] + (-0.511 - -0.693) * (1.227 + 1.162) / 2] + (-0.693 - -0.777) * (1.162 + 1.144) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{CaO^4}) = \ln 0.002 - [0.1662 + 0.1829 + 0.2002 + 0.2179 + 0.0961] = -6.2146 - 0.8633 = -7.0779$$

fazendo $a_{CaO^4} = 0.0008$.

A partir dos valores de $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ foi montada a tabela abaixo
 O ponto base para a determinação de $a_{AlO_{1.5}}$ foi $a_{SiO_2}=0.39$ e $a_{AlO_{1.5}}=0.25$

a_{SiO_2}	$\ln(a_{SiO_2})$	$x_{SiO_2}/x_{AlO_{1.5}}$
0.9	-0.105	3.899
0.8	-0.223	2.794
0.7	-0.357	1.867
0.6	-0.511	1.224
0.5	-0.693	0.825
0.4	-0.916	0.439
0.39	-0.942	0.420
0.3	-1.204	0.244

Para $a_{AlO_{1.5}}$ temos:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}}) = \ln 0.25 - [(-0.105 - -0.223) * (3.899 + 2.794) / 2 + [(-0.223 - -0.357) * (2.794 + 1.867) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.867 + 1.224) / 2] + (-0.511 - -0.693) * (1.224 + 0.825) / 2] + (-0.693 - -0.916) * (0.825 + 0.439) / 2] + (-0.916 - -0.942) * (0.439 + 0.420) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a_{AlO_{1.5}}) = \ln 0.25 - [0.3942 + 0.3112 + 0.2382 + 0.01868 + 0.1410 + 0.0011] = -1.3863 - 1.2823 = -2.6686$$

fazendo $a_{AlO_{1.5}} = 0.07$ ou $a_{Al_2O_3} = 0.005$.

- Composição 5

A determinação das relações X_{SiO_2}/X_{CaO} e $X_{SiO_2}/X_{AlO_{1.5}}$ podem ser vistas na figura 12.

A partir dos valores de X_{SiO_2}/X_{CaO} foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de a_{CaO} foi $a_{SiO_2}=0.32$ e $a_{CaO}=0.002$

a_{SiO_2}	$\ln(a_{SiO_2})$	x_{SiO_2}/x_{CaO}
0.9	-0.105	1.233
0.8	-0.223	1.430
0.7	-0.357	1.428
0.6	-0.511	1.348
0.5	-0.693	1.295
0.4	-0.916	1.271
0.32	-1.139	1.155
0.3	-1.204	1.126

Utilizando integral através do método dos trapézios, temos:

$$\ln(a\text{CaO}^5) = \ln 0.002 - [(-0.105 - -0.223) * (1.233 + 1.430) / 2 + (-0.223 - -0.357) * (1.430 + 1.428) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.428 + 1.348) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.348 + 1.295) / 2 + (-0.693 - -0.916) * (1.295 + 1.271) / 2 + (-0.916 - -1.139) * (1.271 + 1.155) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a\text{CaO}^5) = \ln 0.002 - [0.1568 + 0.1908 + 0.2140 + 0.2405 + 0.2861 + 0.2705] = -6.6668 - 0.9065 = -7.1211$$

fazendo $a\text{CaO}^5 = 0.0005$.

A partir dos valores de $X\text{SiO}_2/X\text{AlO}_{1.5}$ foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de $a\text{AlO}_{1.5}^5$ foi $a\text{SiO}_2 = 0.47$ e $a\text{AlO}_{1.5} = 0.5$

a SiO ₂	ln(aSiO ₂)	xSiO ₂ /xAlO _{1.5}
0.9	-0.105	4.954
0.8	-0.223	2.794
0.7	-0.357	1.881
0.6	-0.511	1.144
0.5	-0.693	0.7232
0.47	-0.755	0.6169
0.4	-0.916	0.3688

Para $a\text{AlO}_{1.5}$ temos:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^5) = \ln 0.5 - [(-0.105 - -0.223) * (4.954 + 2.794) / 2 + (-0.223 - -0.357) * (2.794 + 1.881) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.881 + 1.144) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (0.7232 + 1.144) / 2 + (-0.693 - -0.755) * (0.6169 + 0.7232) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^5) = \ln 0.5 - [0.4563 + 0.3121 + 0.2332 + 0.1699 + 0.0415] = -0.6931 - 1.2129 = -1.906$$

fazendo $a\text{AlO}_{1.5}^5 = 0.149$ ou $a\text{Al}_2\text{O}_3^5 = 0.022$.

- Composição 6

A determinação das relações $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ e $X\text{SiO}_2/X\text{AlO}_{1.5}$ podem ser vistas na figura 13.

A partir dos valores de $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de $a\text{CaO}^6$ foi $a\text{SiO}_2=0.46$ e $a\text{CaO}=0.002$

a SiO ₂	ln(aSiO ₂)	xSiO ₂ /xCaO
0.8	-0.223	1.370
0.7	-0.357	1.370
0.6	-0.511	1.227
0.5	-0.693	1.162
0.46	-0.777	1.144
0.4	-0.916	1.117

Utilizando integral através do método dos trapézios, temos:

$$\ln(a\text{CaO}^6) = \ln 0.002 - [(-0.223 - -0.357) * (1.370 + 1.370) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.370 + 1.227) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.227 + 1.162) / 2 + (-0.693 - -0.777) * (1.162 + 1.144) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a\text{CaO}^6) = \ln 0.002 - [0.1829 + 0.2002 + 0.2179 + 0.0961] = -6.0484 - 0.8633 = -6.9117$$

fazendo $a\text{CaO}^6 = 0.001$.

A partir dos valores de $X\text{SiO}_2/X\text{AlO}_{1.5}$ foi montada a tabela abaixo

O ponto base para a determinação de $a\text{AlO}_{1.5}^6$ foi $a\text{SiO}_2=0.39$ e $a\text{AlO}_{1.5}=0.25$

a SiO ₂	ln(aSiO ₂)	xSiO ₂ /xAlO _{1.5}
0.8	-0.223	2.794
0.7	-0.357	1.867
0.6	-0.511	1.224
0.5	-0.693	0.825
0.4	-0.916	0.439
0.39	-0.942	0.420
0.3	-1.204	0.244

Para $a\text{AlO}_{1.5}$ temos:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^6) = \ln 0.25 - [(-0.223 - -0.357) * (2.794 + 1.867) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.867 + 1.224) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.224 + 0.825) / 2 + (-0.693 - -0.916) * (0.825 + 0.439) / 2 + (-0.916 - -0.942) * (0.439 + 0.420) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^6) = \ln 0.25 - [0.3112 + 0.2382 + 0.01868 + 0.1410 + 0.0011] = -0.9921 - 1.2823 = -2.2744$$

fazendo $a\text{AlO}_{1.5}^6 = 0.1$ ou $a\text{Al}_2\text{O}_3^6 = 0.01$.

Determinação de algumas atividades de CaO por extrapolação de potência

Para fins comparativos foram calculadas através de extrapolação de potência. Os valores abaixo foram obtidos determinando-se a fração de CaO na intersecção das curvas de atividade do CaO com a reta que une o vértice do CaO com o ponto para o qual se deseja determinar a atividade.

- Composição 2

Na figura 14 pode-se ver como foram obtidas as frações de CaO para a extrapolação. Os valores obtidos foram utilizados para montar a tabela abaixo:

aCaO	XCaO (%)
0.02	48
0.01	43
0.005	38
0.002	29
?	17

O valor obtido pela extrapolação foi 0.0005 enquanto o valor obtido pela aplicação de Gibbs-Duhem foi 0.0008

- Composição 6

Na figura 15 pode-se ver como foram obtidas as frações de CaO para a extrapolação. Os valores obtidos foram utilizados para montar a tabela abaixo:

aCaO	XCaO (%)
0.02	51.1
0.01	46.6
0.005	48.9
0.002	30.4
?	17.6

O valor obtido pela extrapolação foi 0.0006 enquanto o valor obtido pela aplicação de Gibbs-Duhem foi 0.001

Comparação dos resultados com os da literatura

Nas figuras 16 e 17 vemos os diagramas de atividades de CaO e Al_2O_3 obtidos por Kay e Taylor, com as composições utilizadas neste trabalho para fins comparativos.

Conclusões

A concordância dos valores obtidos neste trabalho com os valores de Kay e Taylor nos possibilita chegar as seguintes conclusões:

- Existe consistência nos valores obtidos por Kay e Taylor⁽²⁾ já que diversos pontos foram analisados e em todos eles houve um perfeito encontro entre os valores obtidos e os do referido trabalho.

- O aspecto mais importante deste trabalho foi mostrar que a forma integral da equação de Gibbs-Duhem é uma ferramenta bastante útil, precisa e simples de ser aplicada, como foi visto nos inúmeros casos onde ela foi aplicada

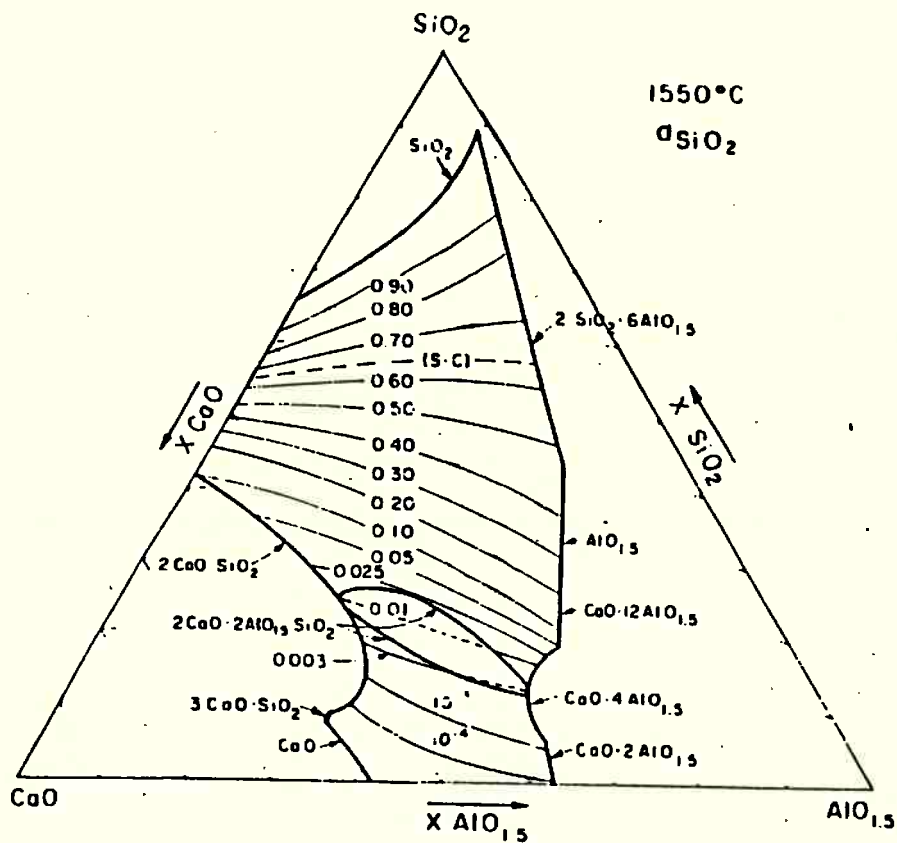


Figura 1- Atividade de SiO_2 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: SiO_2 cristobalita) ⁽¹⁾

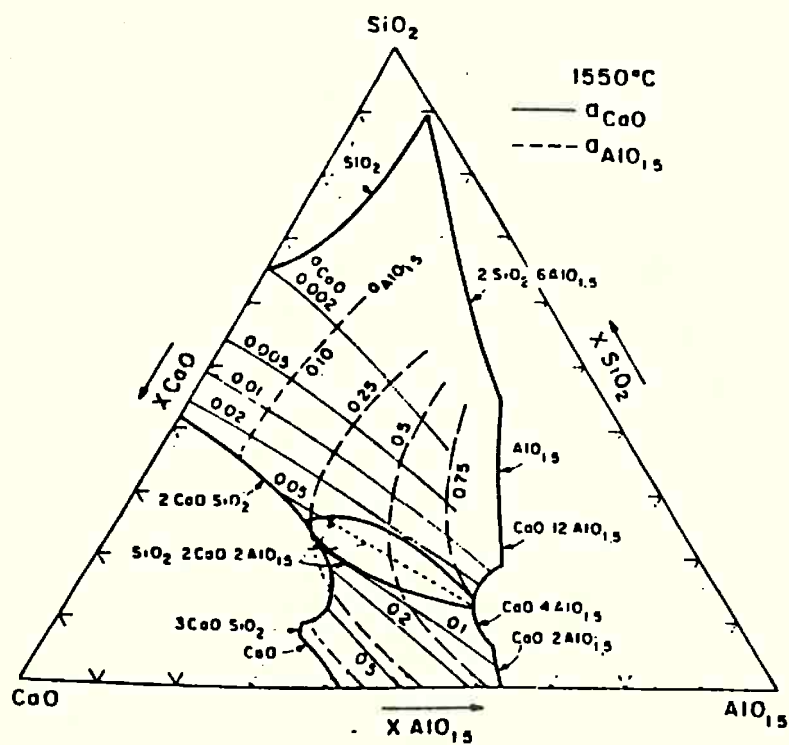


Figura 2- Atividades de CaO e $\text{AlO}_{1.5}$ no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: $\text{CaO}, \text{AlO}_{1.5}$ sol.) ⁽¹⁾
 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (a_{\text{AlO}_{1.5}})^2$

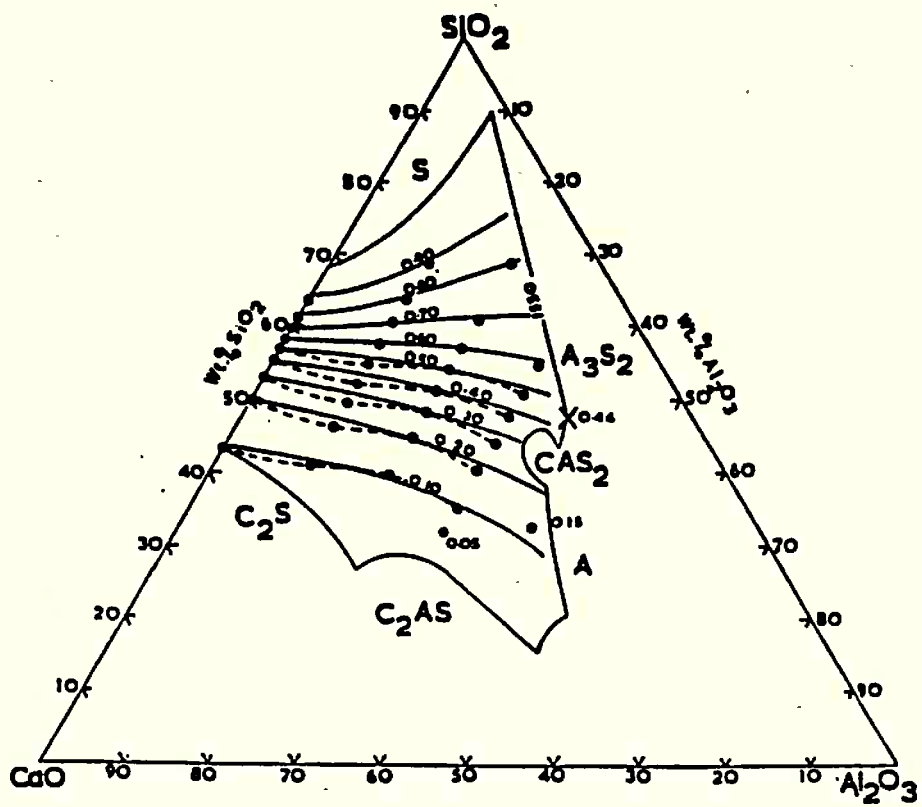


Figura 3- Atividade de SiO_2 no sistema SiO_2 - CaO - Al_2O_3 à 1823 K ⁽²⁾

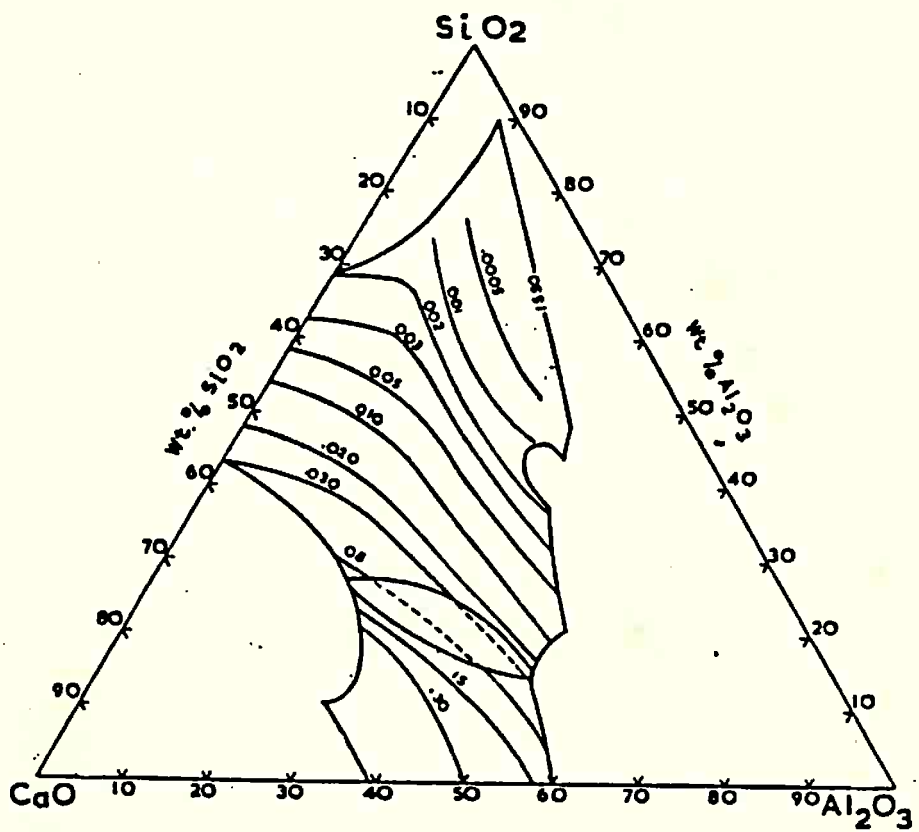


Figura 4- Atividades de CaO no sistema SiO_2 - CaO - Al_2O_3 à 1823 K ⁽²⁾

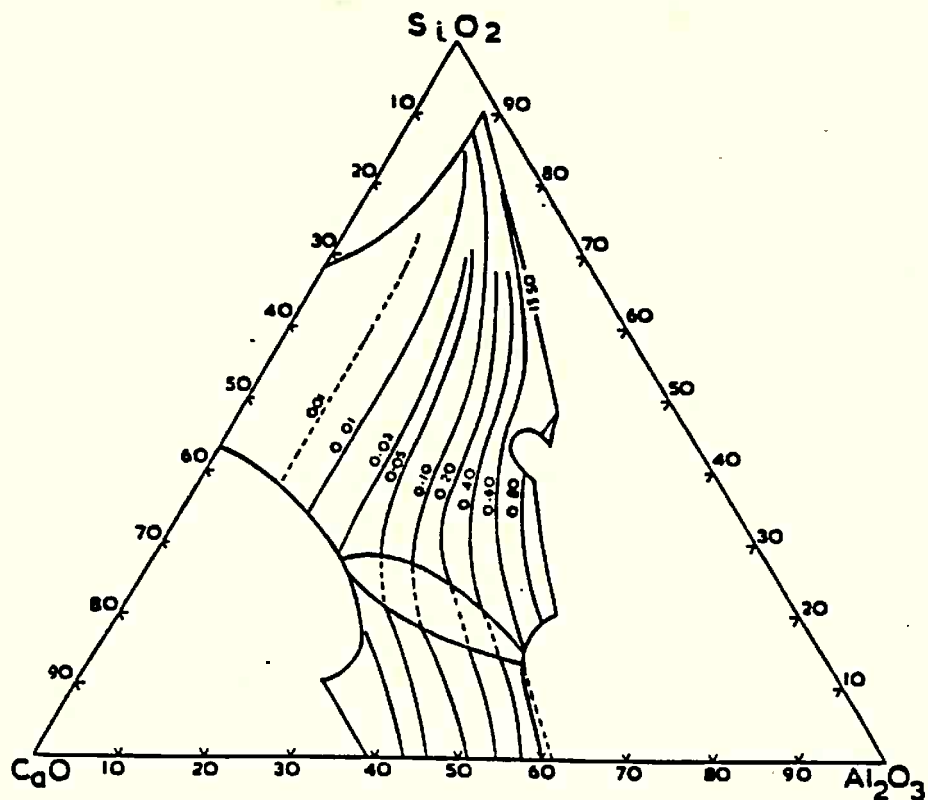


Figura 5- Atividades de Al_2O_3 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

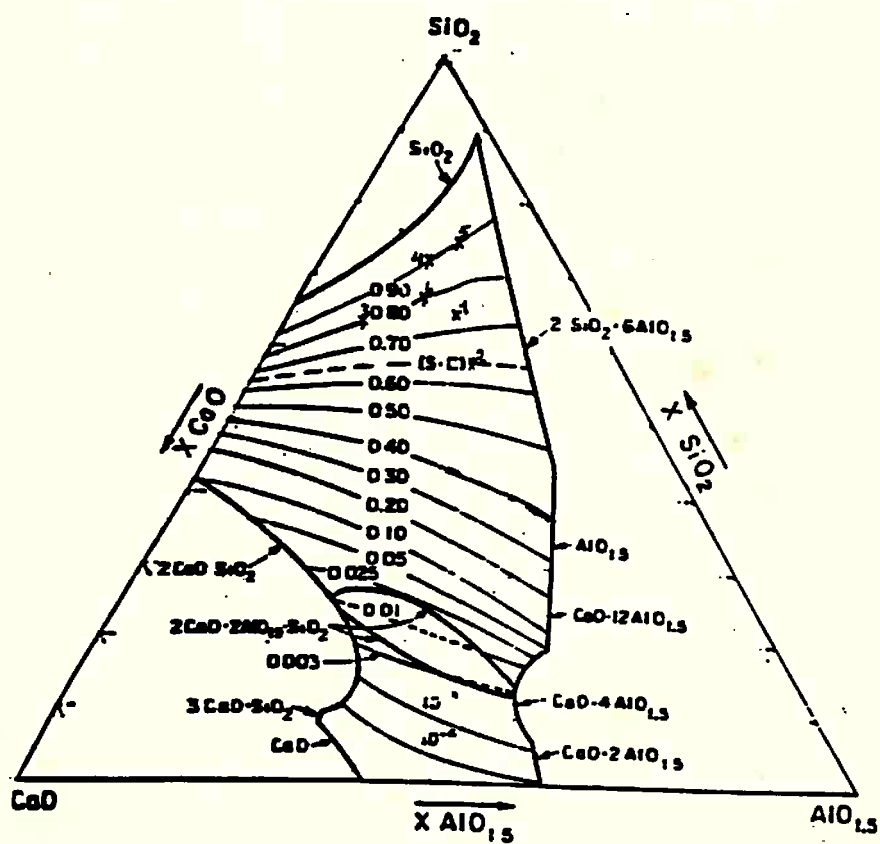


Figura 6- Atividade de SiO_2 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: SiO_2 cristobalita) ⁽¹⁾

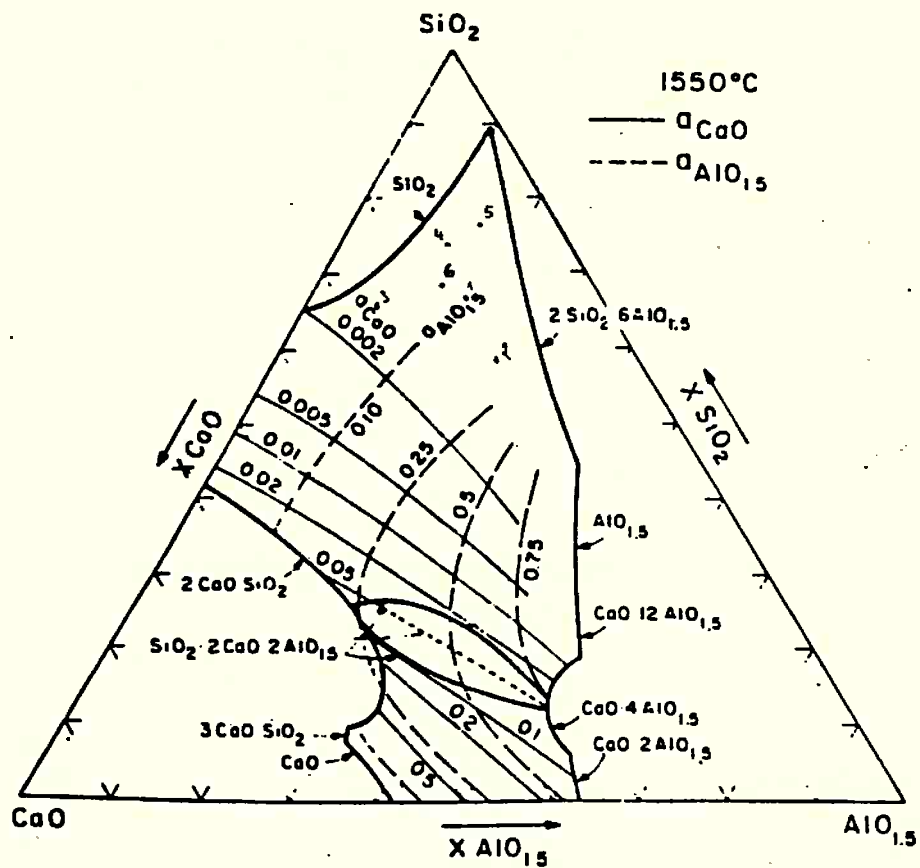


Figura 7- Atividades de CaO e $\text{AlO}_{1.5}$ no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: $\text{CaO}, \text{AlO}_{1.5}$ sol.) ⁽¹⁾
 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (a_{\text{AlO}_{1.5}})^2$

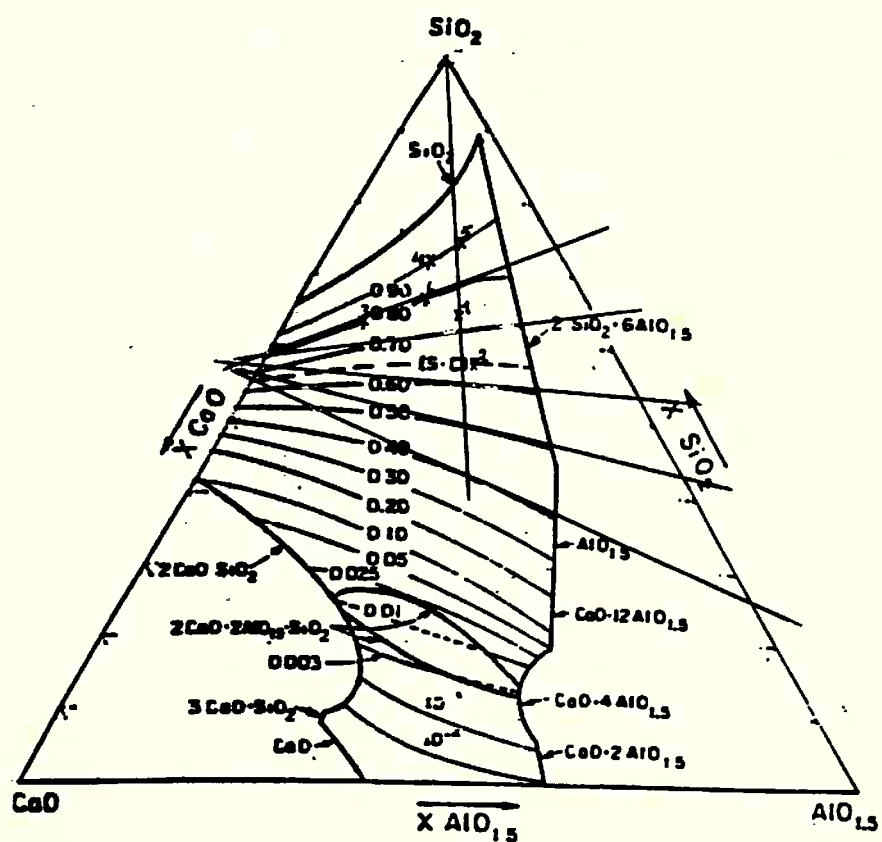


Figura 8- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$
para a composição 1

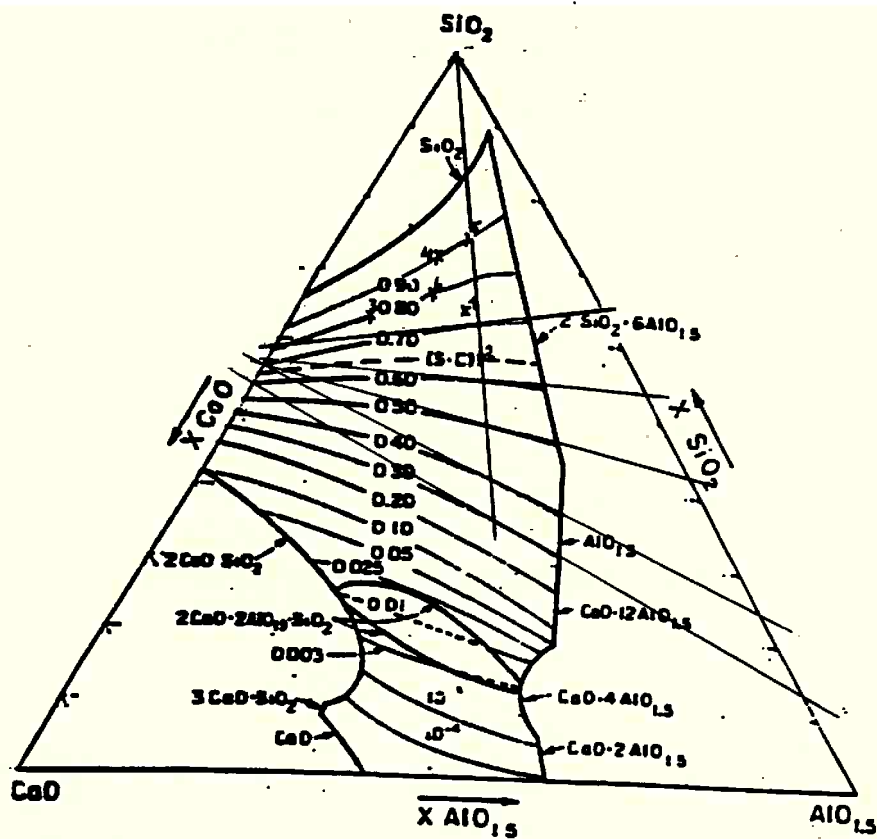


Figura 9- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 2

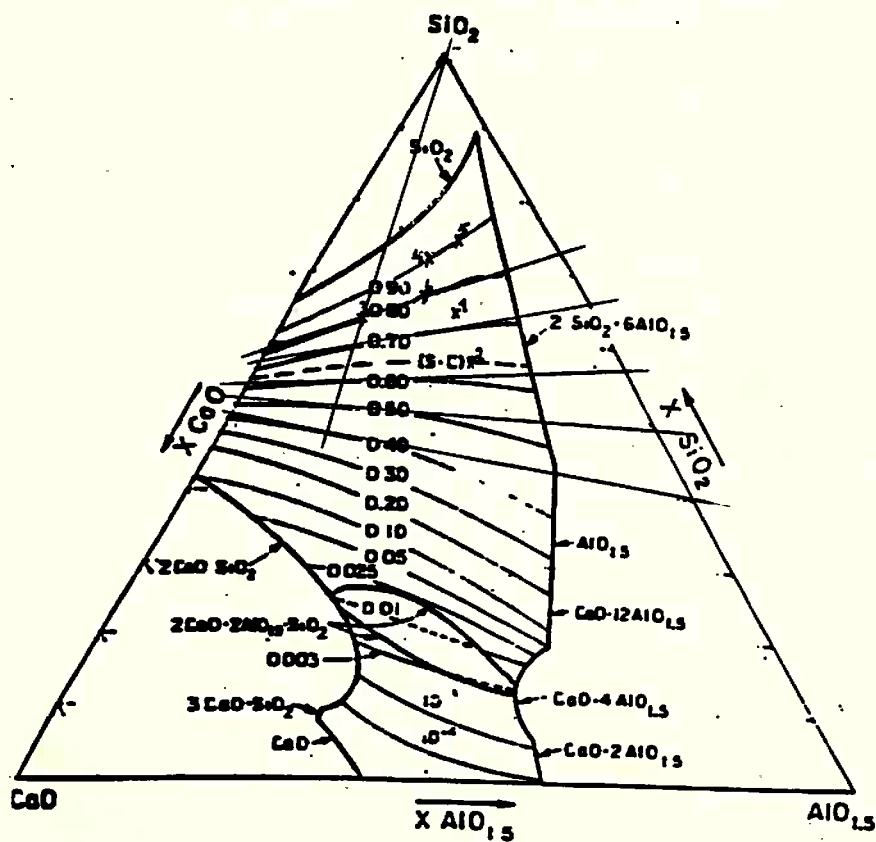


Figura 10- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 3

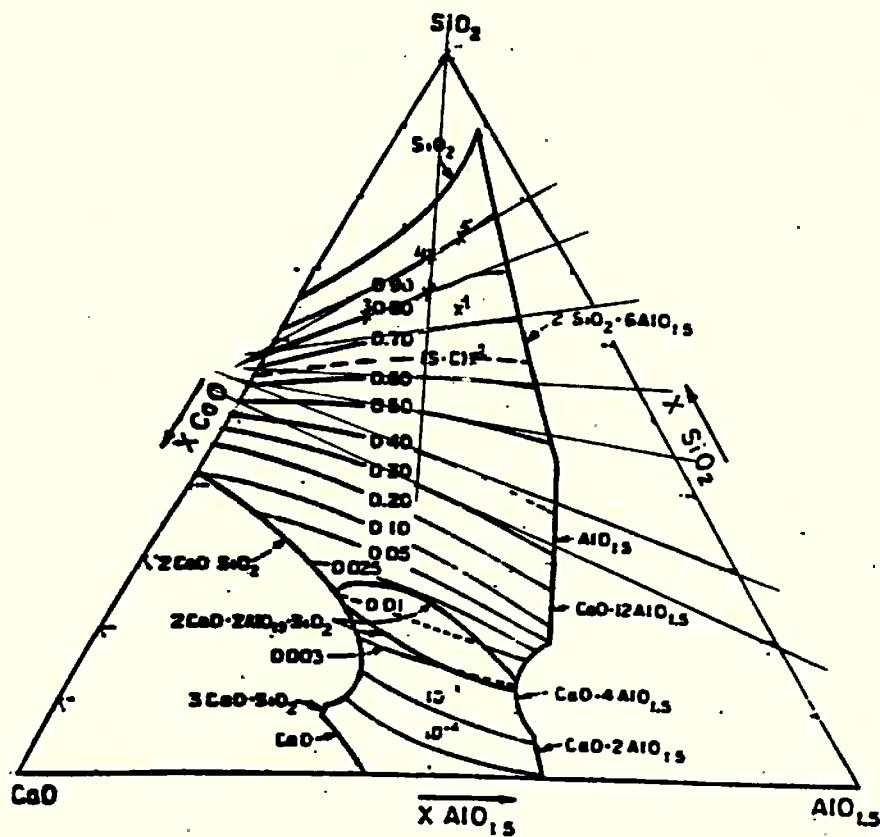


Figura 11- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 4

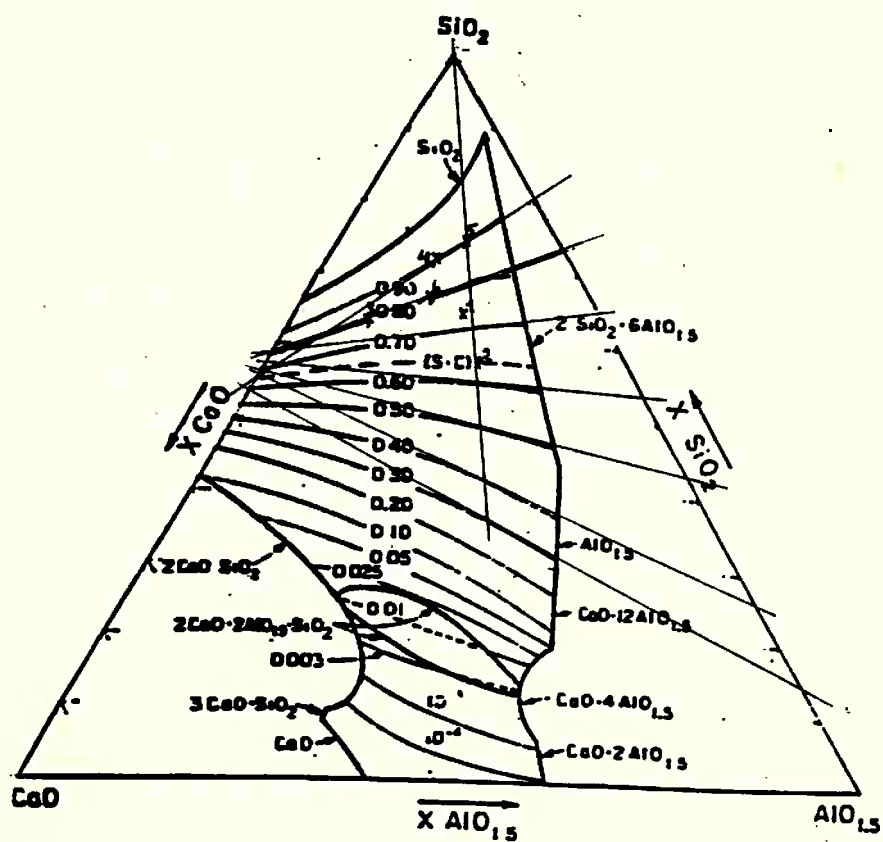


Figura 12- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 5

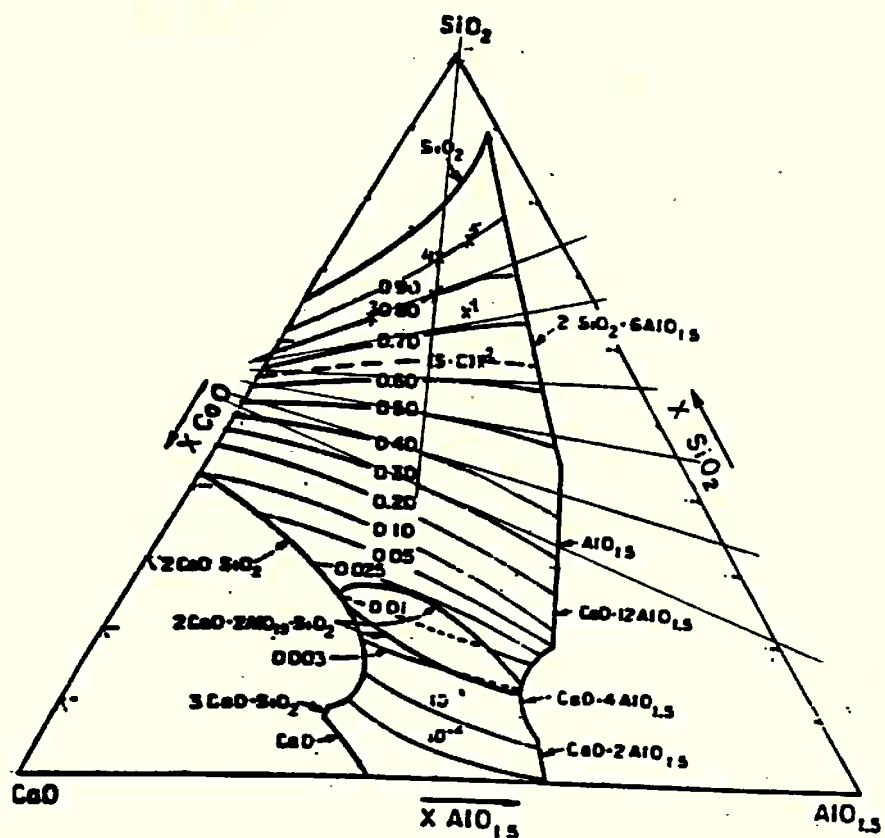


Figura 13- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 6

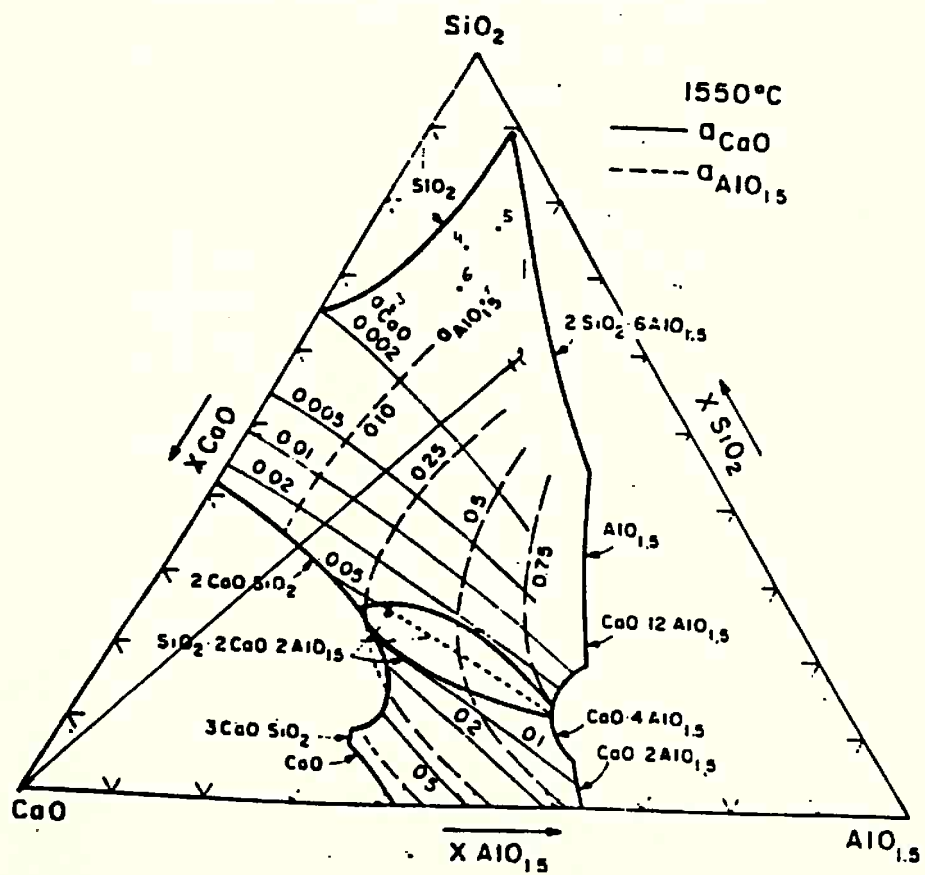


Figura 14- Determinação da atividade de CaO para a composição 2 através de extrapolação

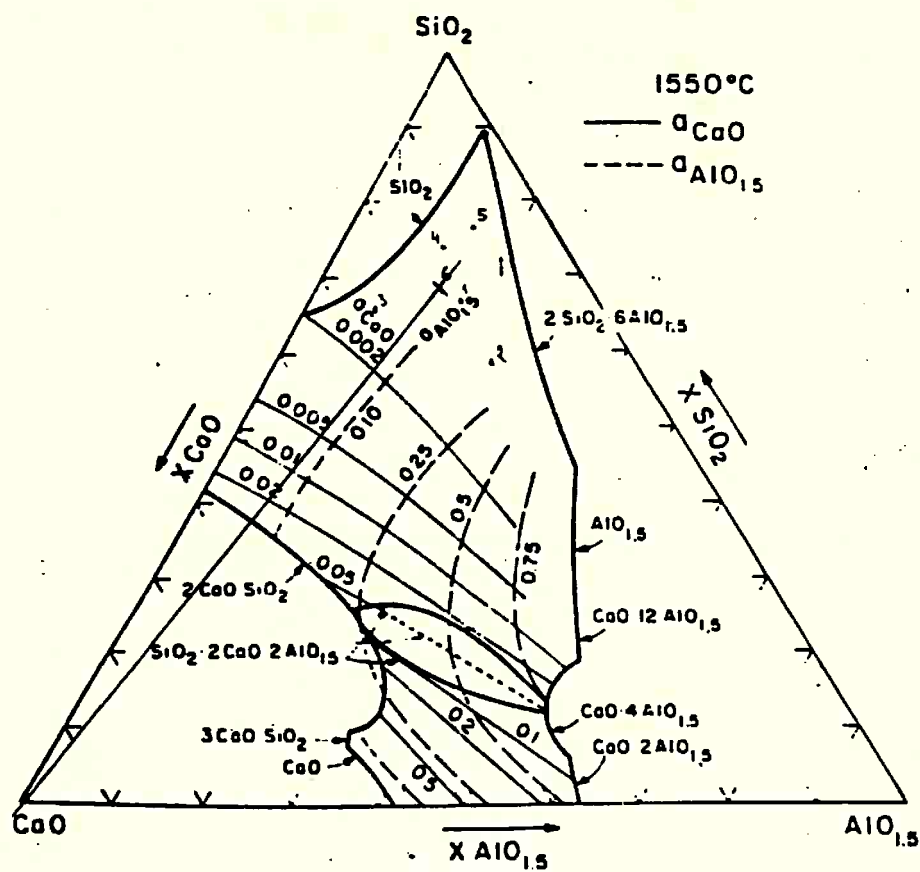


Figura 15- Determinação da atividade de CaO para a composição 6 através de extrapolação

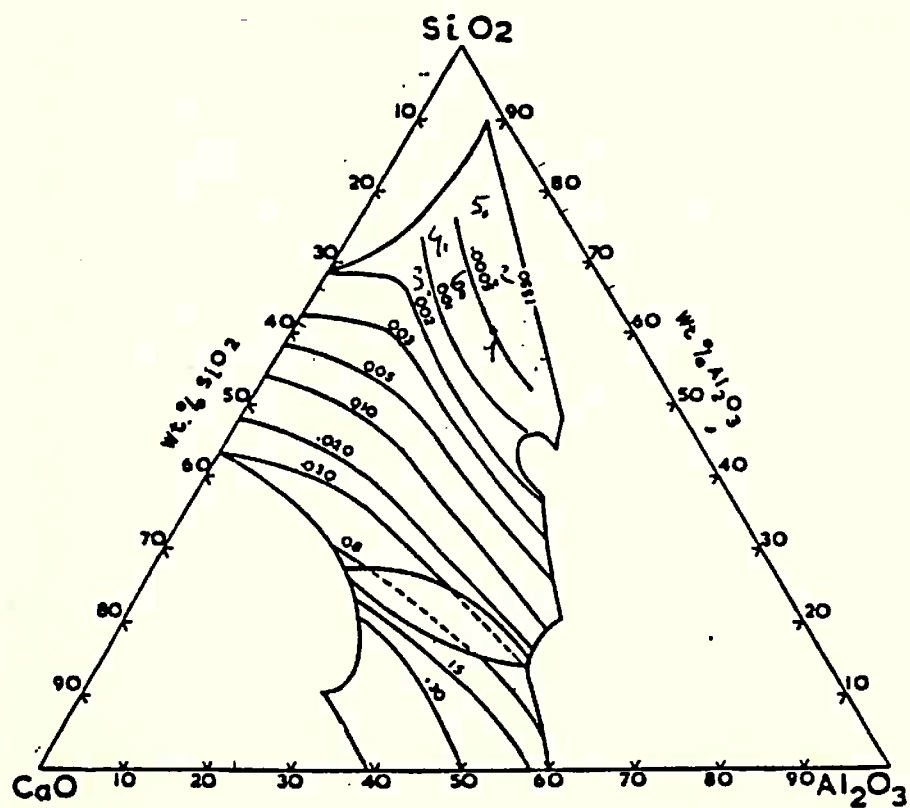


Figura 16- Atividades de CaO no sistema SiO_2 -CaO- Al_2O_3 à 1823 K ⁽²⁾

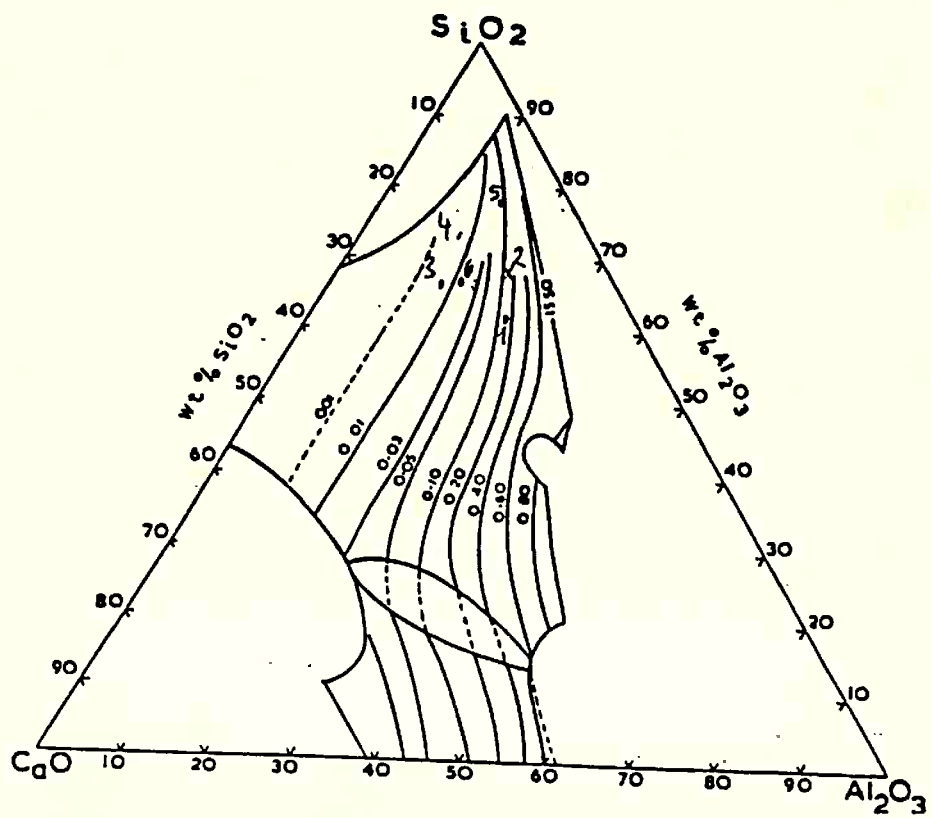


Figura 17- Atividades de Al_2O_3 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

Bibliografia

(1) - Chipman, J. ; Rein, R.H. **"Activities in the liquid solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600°C ."** Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 233 :415-425, Feb. 1965 .

(2) - Kay, D.A.R. ; Taylor, J. **"Activities of silica in the LIME + ALUMINA + SILICA system."** J. Iron Steel Inst., 201:1372-1386, 1963.

(3) - Schuhmann Jr. , R. **"Application of Gibbs-Duhem Equations to Ternary Systems."** Acta Metallurgica, 3 : 219-226, May 1955.