

**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 pirometallurgia, 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 : $n_1^*d\mu_1 + n_2^*d\mu_2 + n_3^*d\mu_3 = 0$, (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 $\text{X}'\text{SiO}_2/\text{X}'\text{CaO}$ (ou $\text{XSiO}_2/\text{XAlO}_{1.5}$ e $\text{X}'\text{SiO}_2/\text{X}'\text{AlO}_{1.5}$) 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 XSiO₂/XCaO e XSiO₂/XAlO_{1.5} podem ser vistas na figura 8.

A partir dos valores de XSiO₂/XCaO foi montada a tabela abaixo
O ponto base para a determinação de aCaO¹ foi aSiO₂=0.4 e aCaO=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:

$$\begin{aligned} \ln(a\text{CaO}^1) &= \ln 0.002 - [(-0.288 - 0.357) * (1.398 + 1.413) / 2 \\ &\quad + (-0.357 - 0.511) * (1.298 + 1.413) / 2 + (-0.511 - 0.693) * (1.244 + 1.298) / 2 \\ &\quad + (-0.693 - 0.916) * (1.271 + 1.244) / 2] \end{aligned}$$

que resulta em:

$$\begin{aligned} \ln(a\text{CaO}^1) &= \ln 0.002 - [0.0970 + 0.2087 + 0.2313 + 0.2804] = -6.2146 - 0.8174 = -7.032 \\ \text{fazendo } a\text{CaO}^1 &= 0.0009. \end{aligned}$$

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 $a\text{AlO}_{1.5}^{-1}$ foi $a\text{SiO}_2=0.5$ e $a\text{AlO}_{1.5}=0.25$

| $a\text{ SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ |
|------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 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 $a\text{AlO}_{1.5}$ temos:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^{-1}) = \ln 0.25 - [(-0.288 - -0.357) * (2.31 + 1.85) / 2 + (-0.357 - -0.511) * (1.85 + 1.16) / 2 + (-0.511 - -0.693) * (1.16 + 0.76) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^{-1}) = \ln 0.25 - [0.1435 + 0.2318 + 0.1747] = -1.3863 - 0.5500 = -1.9363$$

fazendo $a\text{AlO}_{1.5}^{-1} = 0.14$ ou $a\text{Al}_2\text{O}_3^{-1} = 0.02$.

- Composição 2

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 9.

A partir dos valores de $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ foi montada a tabela abaixo
O ponto base para a determinação de $a\text{CaO}^2$ foi $a\text{SiO}_2=0.32$ e $a\text{CaO}=0.002$

| $a\text{ SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ |
|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 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:

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

que resulta em:

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

fazendo $a\text{CaO}^2 = 0.0008$.

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 $a\text{AlO}_{1.5}^2$ foi $a\text{SiO}_2=0.47$ e $a\text{AlO}_{1.5}=0.5$

| $a\text{ SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ |
|------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 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 $a\text{AlO}_{1.5}$ temos:

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

que resulta em:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^2) = \ln 0.5 - [0.1063 + 0.1699 + 0.0415] = -0.6931 - 0.3177 = -1.0108$$

fazendo $a\text{AlO}_{1.5}^2 = 0.36$ ou $a\text{Al}_2\text{O}_3^2 = 0.13$.

- Composição 3

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 10.

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

O ponto base para a determinação de $a\text{CaO}^3$ foi $a\text{SiO}_2=0.66$ e $a\text{CaO}=0.002$

| $a\text{ SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ |
|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 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:

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

que resulta em:

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

fazendo $a\text{CaO}^3 = 0.0015$.

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 $a\text{AlO}_{1.5}^3$ foi $a\text{SiO}_2=0.43$ e $a\text{AlO}_{1.5}=0.1$

| $a\text{SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ |
|-----------------|----------------------|-----------------------------------|
| 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 $a\text{AlO}_{1.5}$ temos:

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

que resulta em:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^3) = \ln 0.1 - [0.3226 + 0.2630 + 0.2150 + 0.1311] = -2.303 - 0.9317 = -3.234$$

fazendo $a\text{AlO}_{1.5}^3 = 0.04$ ou $a\text{Al}_2\text{O}_3^3 = 0.0016$.

- Composição 4

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 11.

A partir dos valores de $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ foi montada a tabela abaixo
 O ponto base para a determinação de $a\text{CaO}^4$ foi $a\text{SiO}_2=0.46$ e $a\text{CaO}=0.002$

| $a\text{SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ |
|-----------------|----------------------|-----------------------------|
| 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:

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

que resulta em:

$$\ln(a\text{CaO}^4) = \ln 0.002 - [0.1662 + 0.1829 + 0.2002 + 0.2179 + 0.0961] =$$

$$-6.2146 - 0.8633 = -7.0779$$

fazendo $a\text{CaO}^4 = 0.0008$.

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 $a\text{AlO}_{1.5}^4$ foi $a\text{SiO}_2=0.39$ e $a\text{AlO}_{1.5}=0.25$

| $a\text{ SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ |
|------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 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 $a\text{AlO}_{1.5}$ temos:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^4) = \ln 0.25 - [(-0.105 - 0.223) * (3.899 + 2.794) / 2 + (-0.223 - 0.357) * (2.794 + 1.867) / 2 + (-0.357 - 0.511) * (1.867 + 1.224) / 2] + (-0.511 - 0.693) * (1.224 + 0.825) / 2 + (-0.693 - 0.916) * (0.825 + 0.439) / 2 + (-0.916 - 0.942) * (0.439 + 0.420) / 2]$$

que resulta em:

$$\ln(a\text{AlO}_{1.5}^4) = \ln 0.25 - [0.3942 + 0.3112 + 0.2382 + 0.01868 + 0.1410 + 0.0011] = -1.3863 - 1.2823 = -2.6686$$

fazendo $a\text{AlO}_{1.5}^4 = 0.07$ ou $a\text{Al}_2\text{O}_3^4 = 0.005$.

- Composição 5

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 12.

A partir dos valores de $X\text{SiO}_2/X\text{CaO}$ foi montada a tabela abaixo
 O ponto base para a determinação de $a\text{CaO}^2$ foi $a\text{SiO}_2=0.32$ e $a\text{CaO}=0.002$

| $a\text{ SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ |
|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 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:

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

que resulta em:

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

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

A partir dos valores de $\text{xSiO}_2/\text{xAlO}_{1.5}$ 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 $a\text{AlO}_{1.5} = 0.5$

| $a\text{SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $\text{xSiO}_2/\text{xAlO}_{1.5}$ |
|-----------------|----------------------|-----------------------------------|
| 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:

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

que resulta em:

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

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 $a\text{CaO}=0.002$

| $a\text{SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ |
|-----------------|----------------------|-----------------------------|
| 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 $a\text{AlO}_{1.5}=0.25$

| $a\text{SiO}_2$ | $\ln(a\text{SiO}_2)$ | $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ |
|-----------------|----------------------|-----------------------------------|
| 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 Al₂O₃ 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 analizados 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

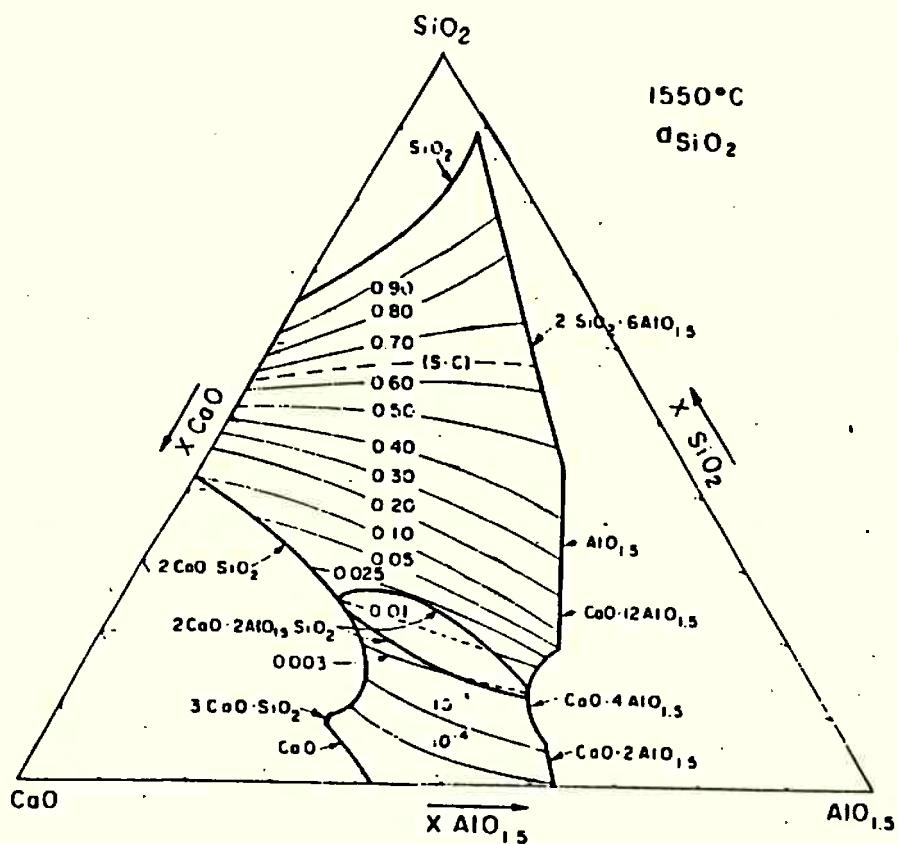


Figura 1- Atividade de SiO_2 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: SiO_2 cristobalita)⁽¹⁾

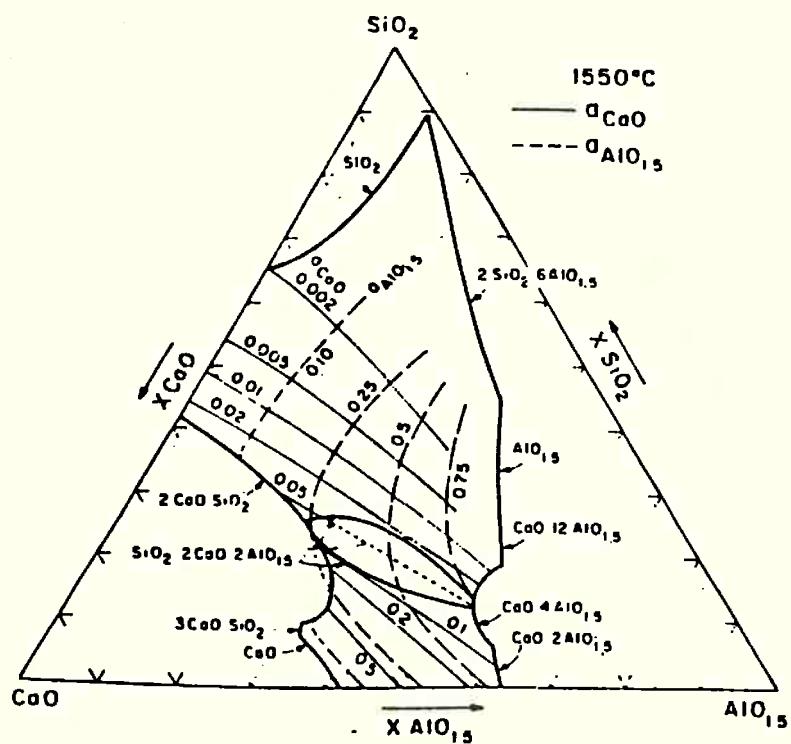


Figura 2- Atividades de CaO e $\text{AlO}_{1.5}$ no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: $\text{CaO, AlO}_{1.5}$ sol.)⁽¹⁾
 $a\text{Al}_2\text{O}_3 = (a\text{AlO}_{1.5})^2$

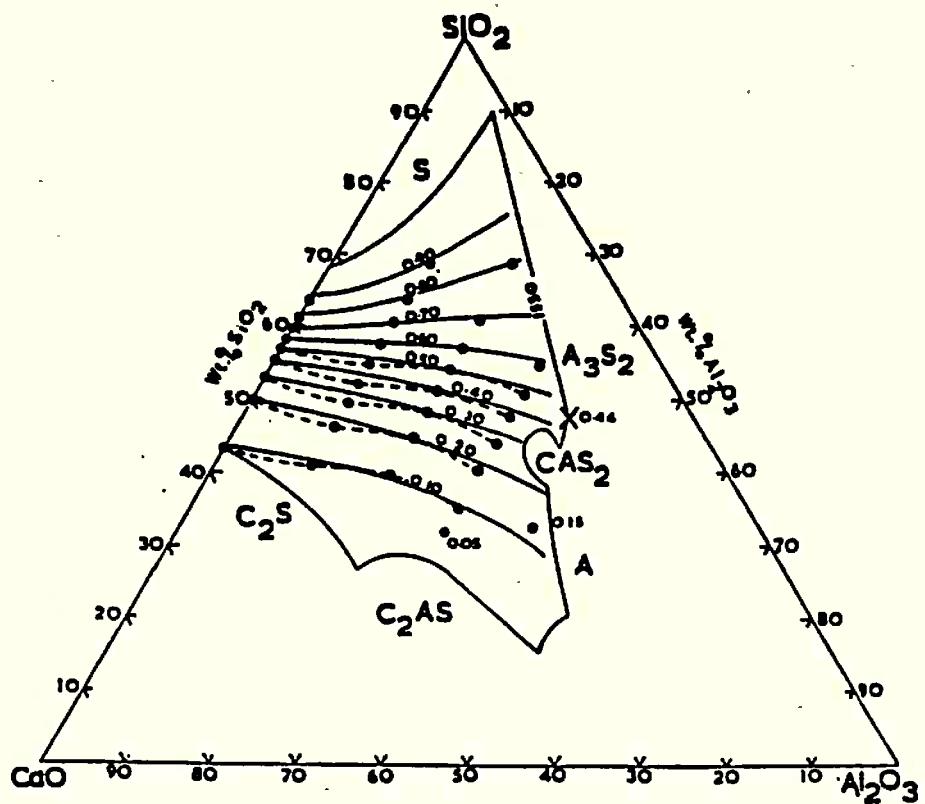


Figura 3- Atividade de SiO_2 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

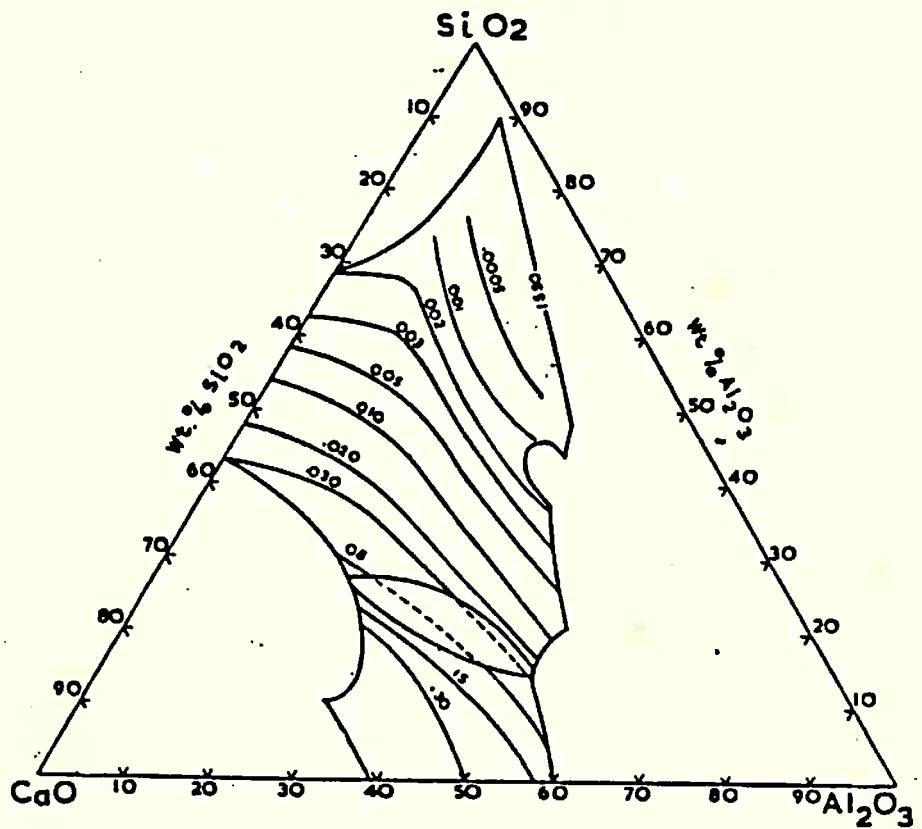


Figura 4- Atividades de CaO no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

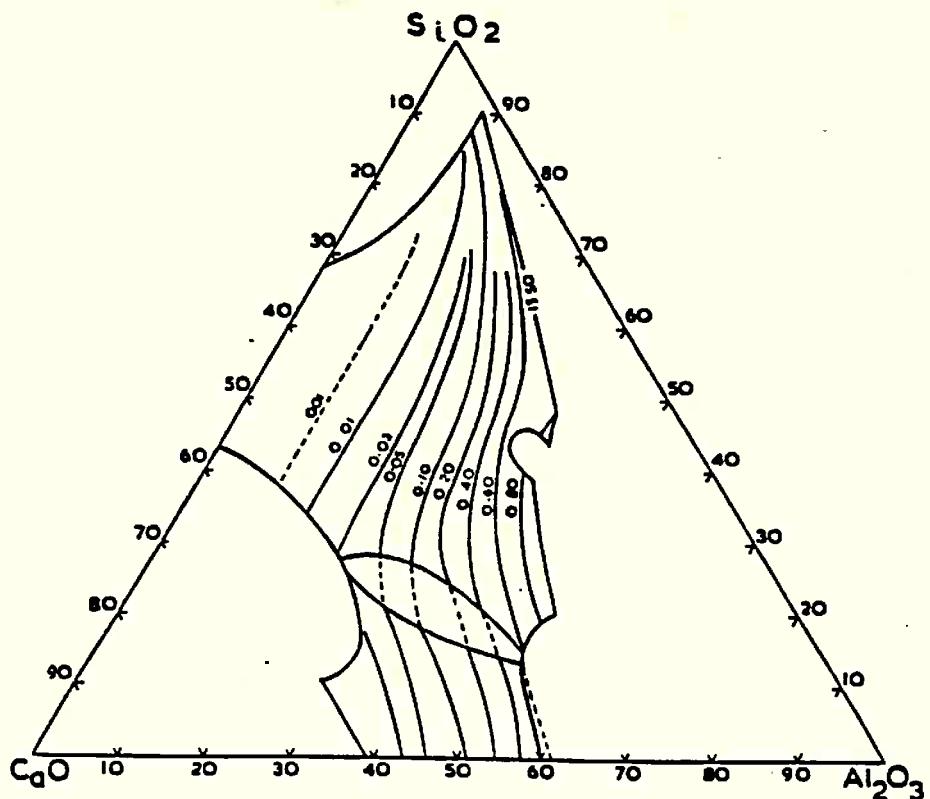


Figura 5- Atividades de Al_2O_3 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

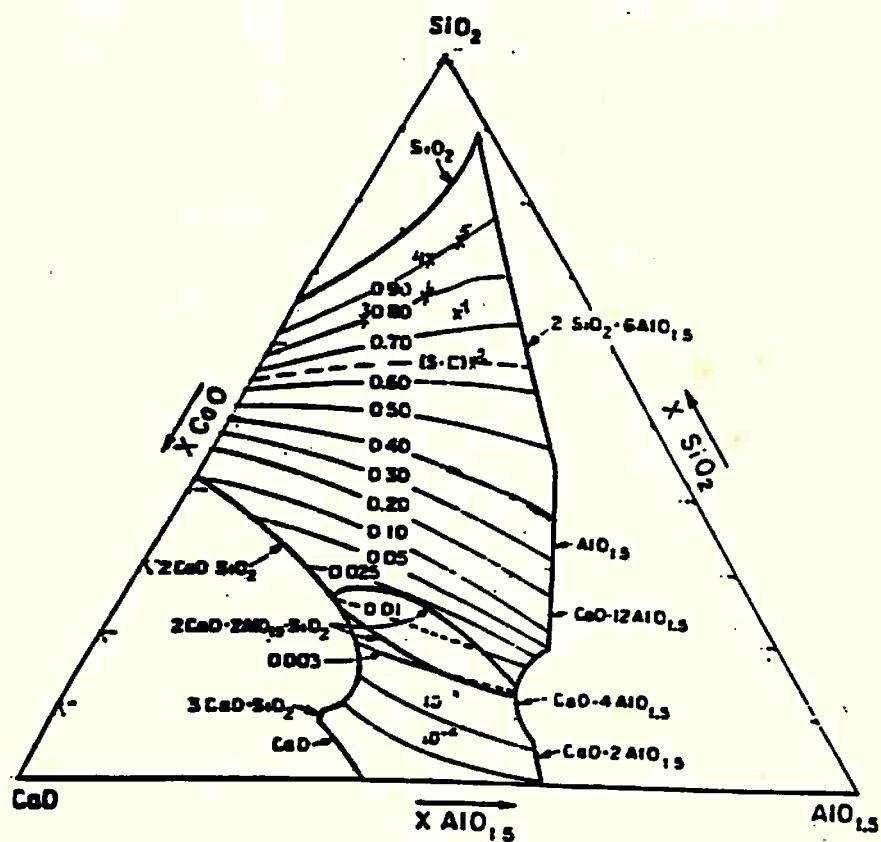


Figura 6- Atividade de SiO_2 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-}\text{AlO}_{1.5}$ à 1823 K
(est. ref: SiO_2 cristobalita) ⁽¹⁾

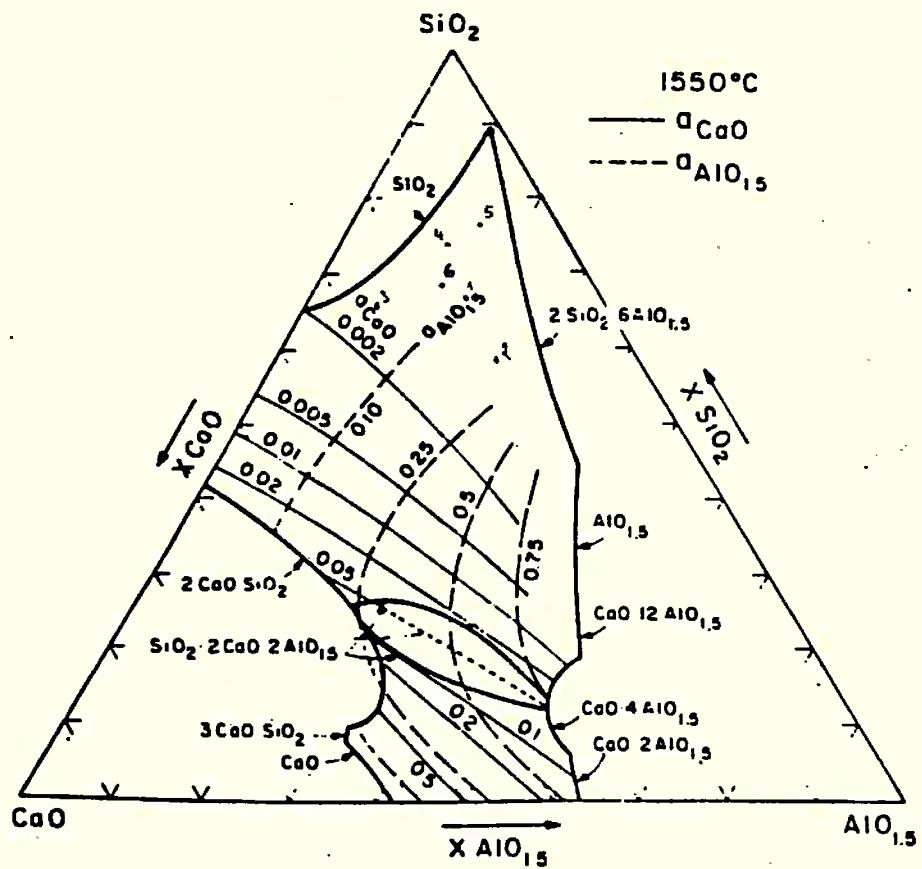


Figura 7- Atividades de CaO e $\text{AlO}_{1.5}$ no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ à 1823 K
 (est. ref: $\text{CaO, AlO}_{1.5}$ sol.)⁽¹⁾
 $a\text{Al}_2\text{O}_3 = (a\text{AlO}_{1.5})^2$

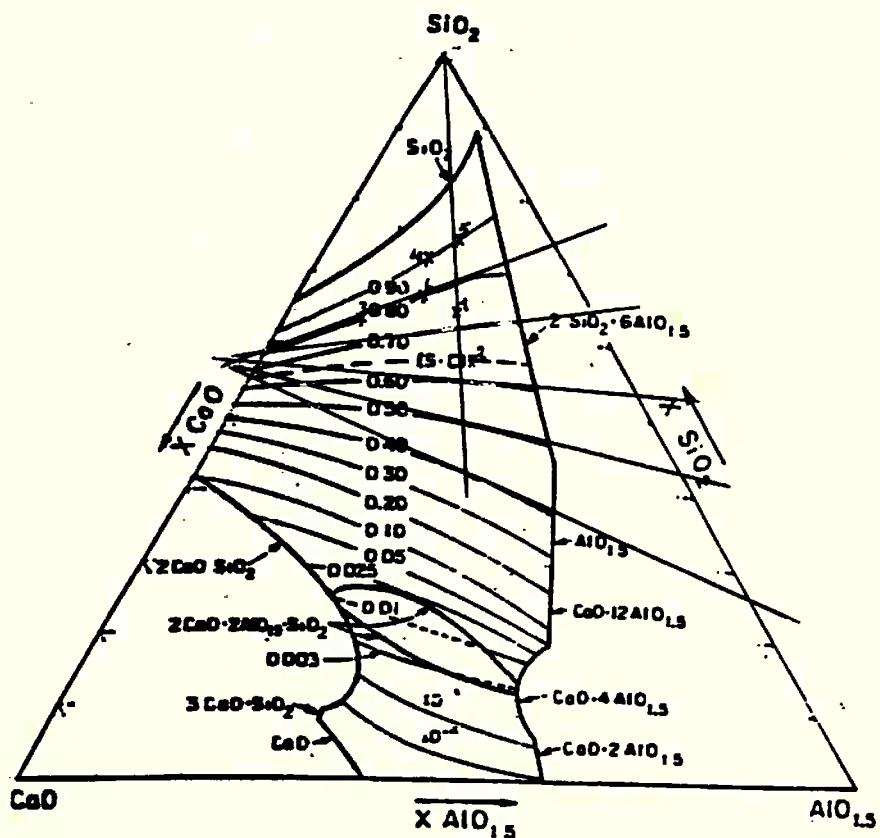


Figura 8- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$
 para a composição 1

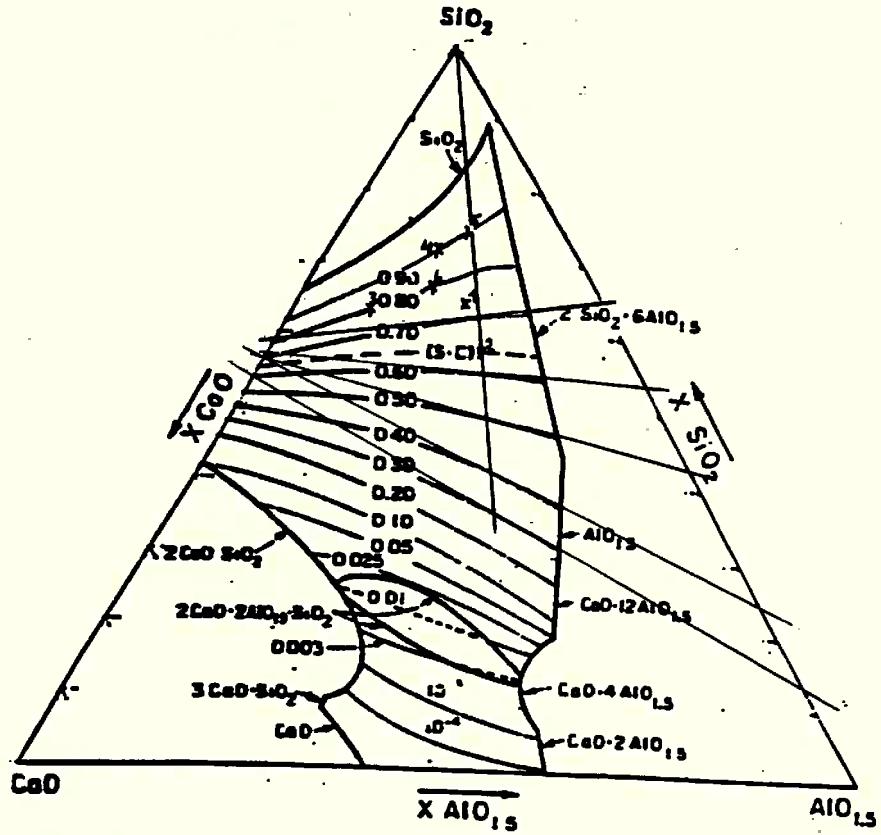


Figura 9- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 2

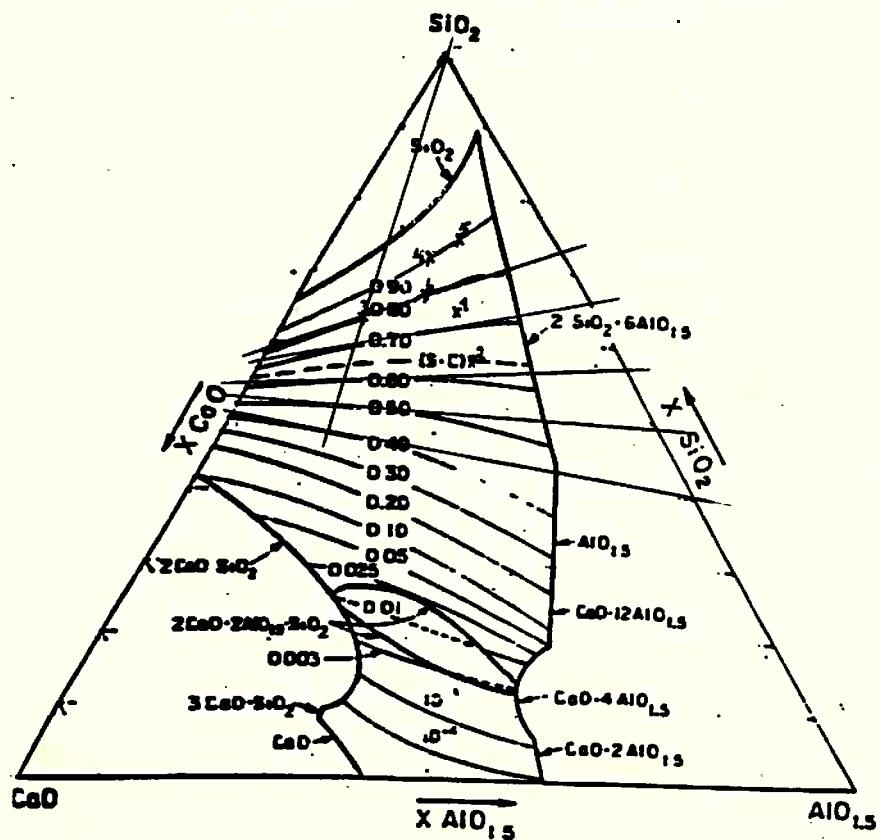


Figura 10- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 3

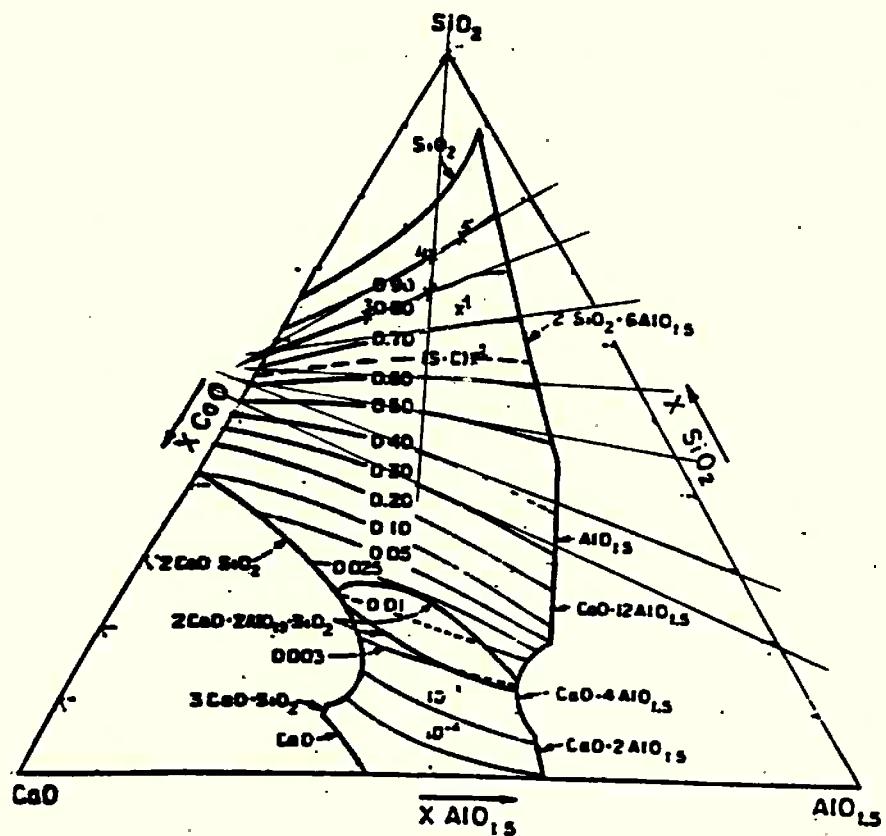


Figura 11- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 4

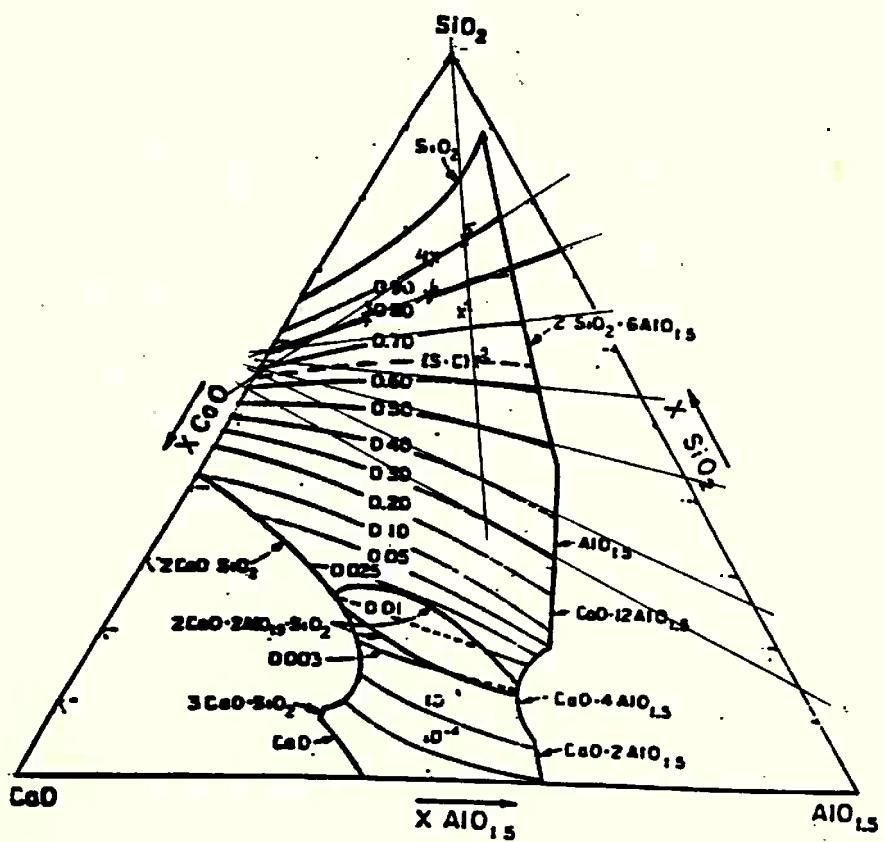


Figura 12- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{AlO}_{1.5}$ para a composição 5

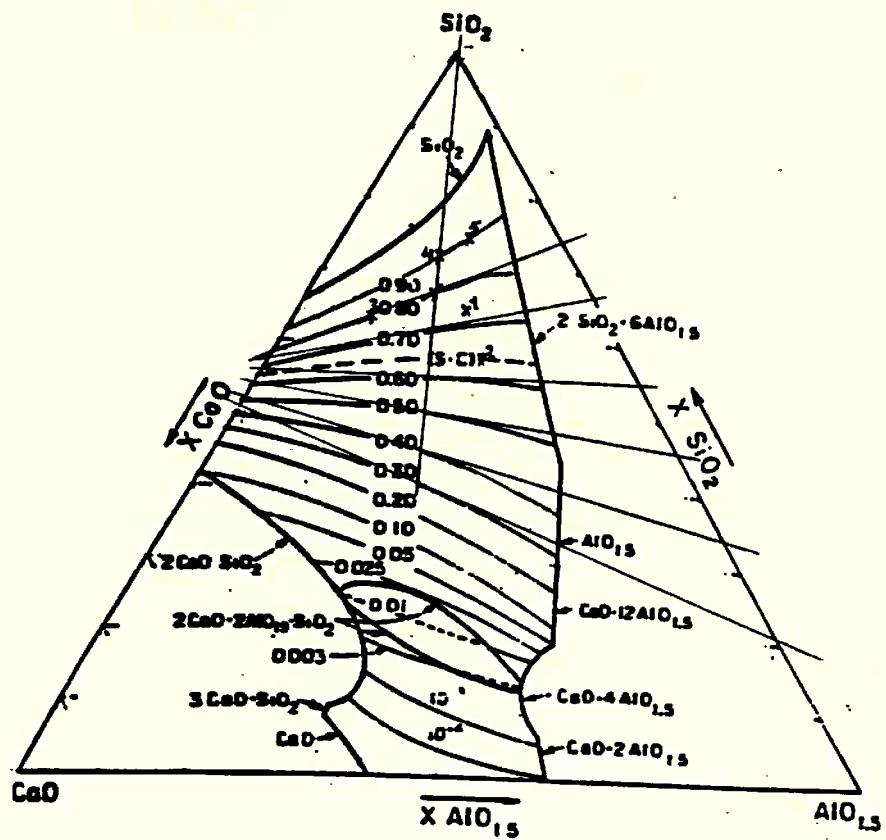


Figura 13- Determinação das relações $x\text{SiO}_2/x\text{CaO}$ e $x\text{SiO}_2/x\text{Al}_2\text{O}_3$ para a composição 6

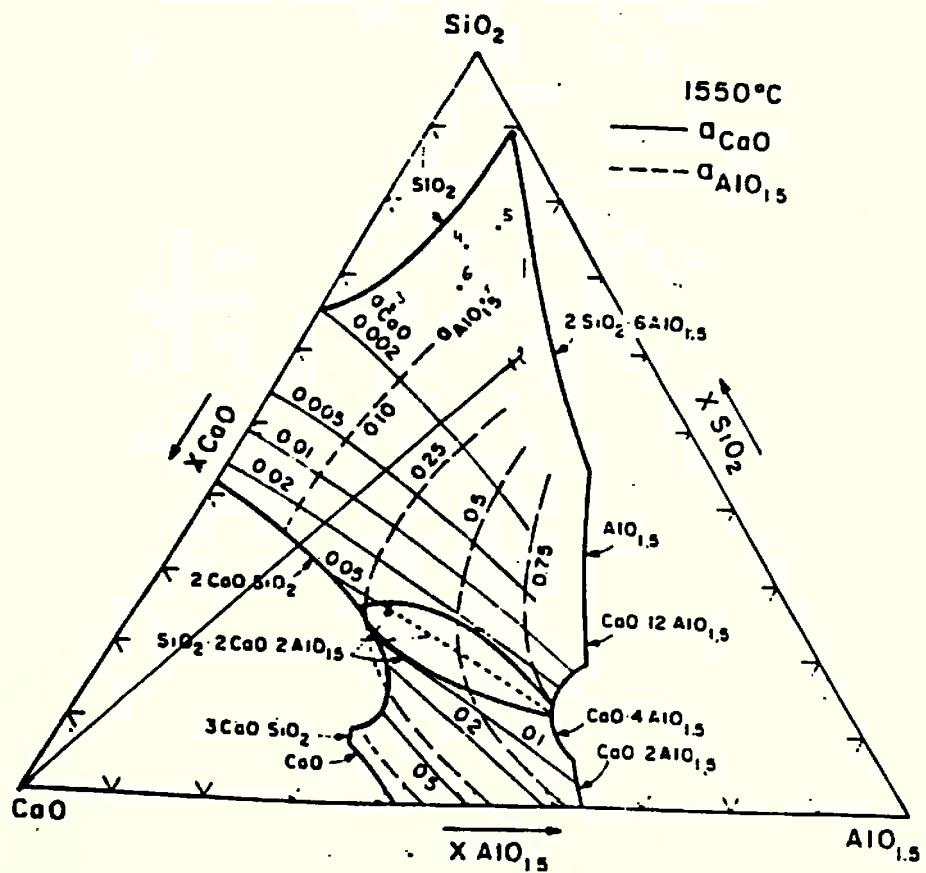


Figura 14- Determinação da atividade de CaO para a composição 2 através de extrapolação

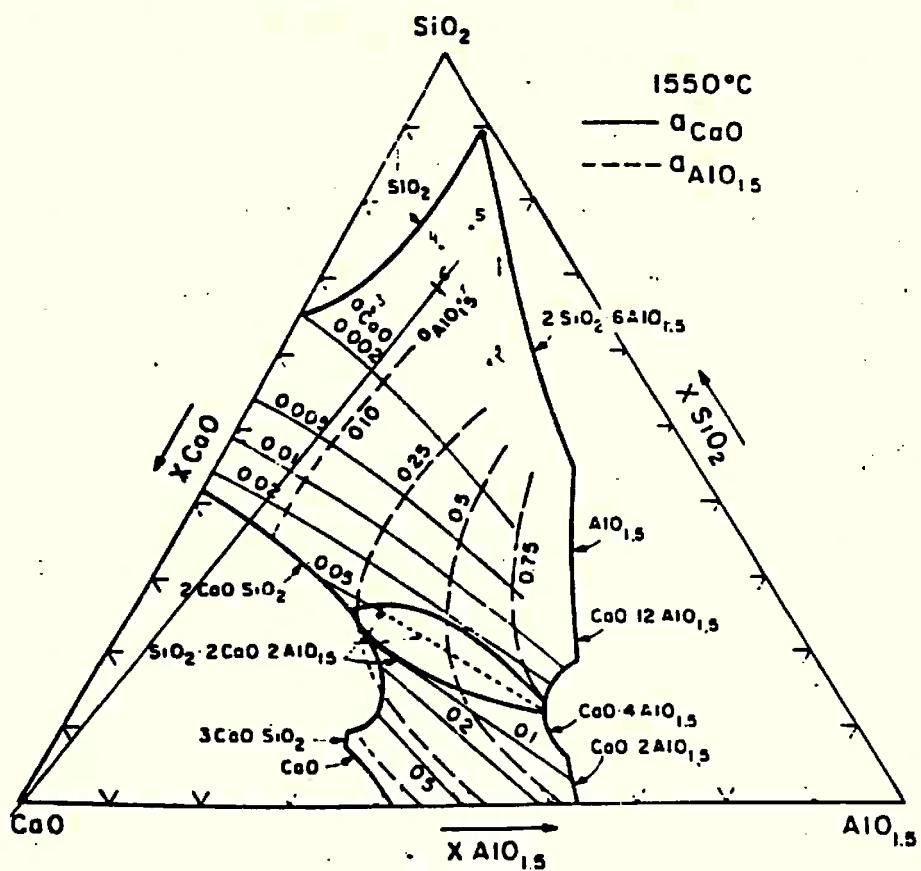


Figura 15- Determinação da atividade de CaO para a composição 6 através de extrapolação

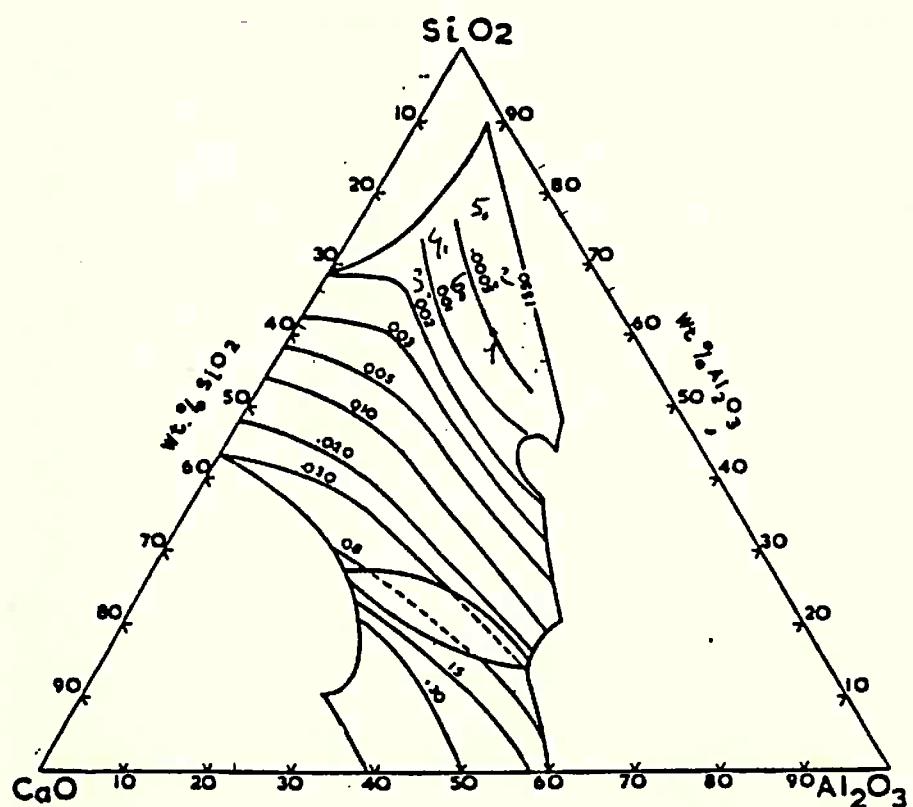


Figura 16- Atividades de CaO no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

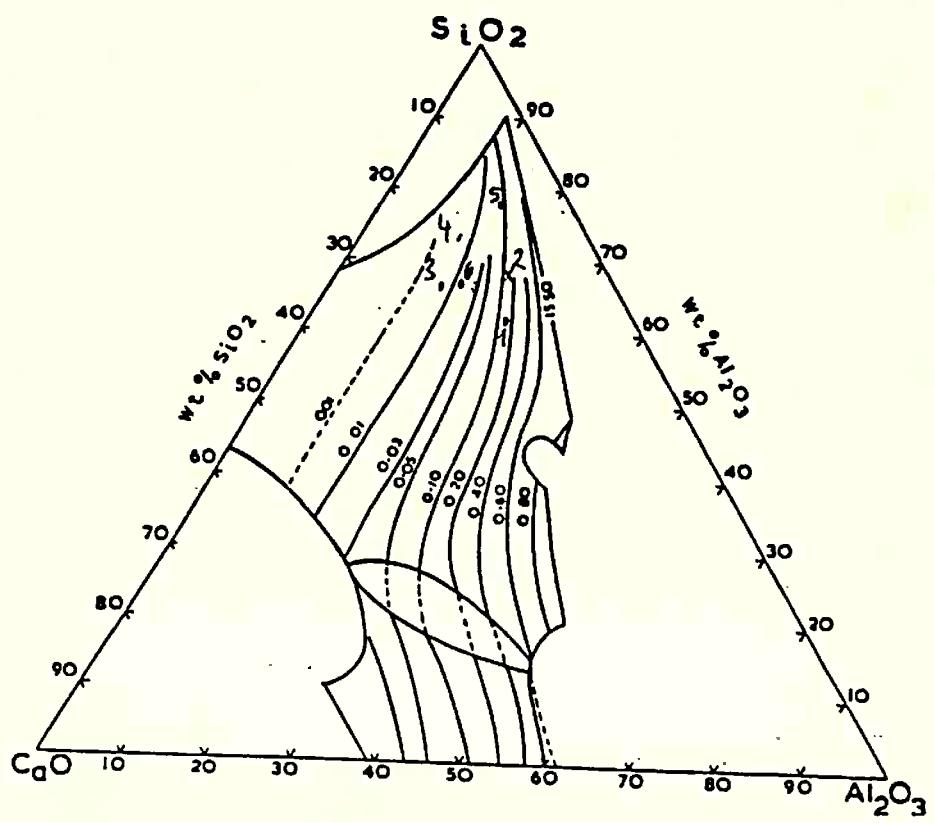


Figura 17- Atividades de Al_2O_3 no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO- Al}_2\text{O}_3$ à 1823 K ⁽²⁾

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.