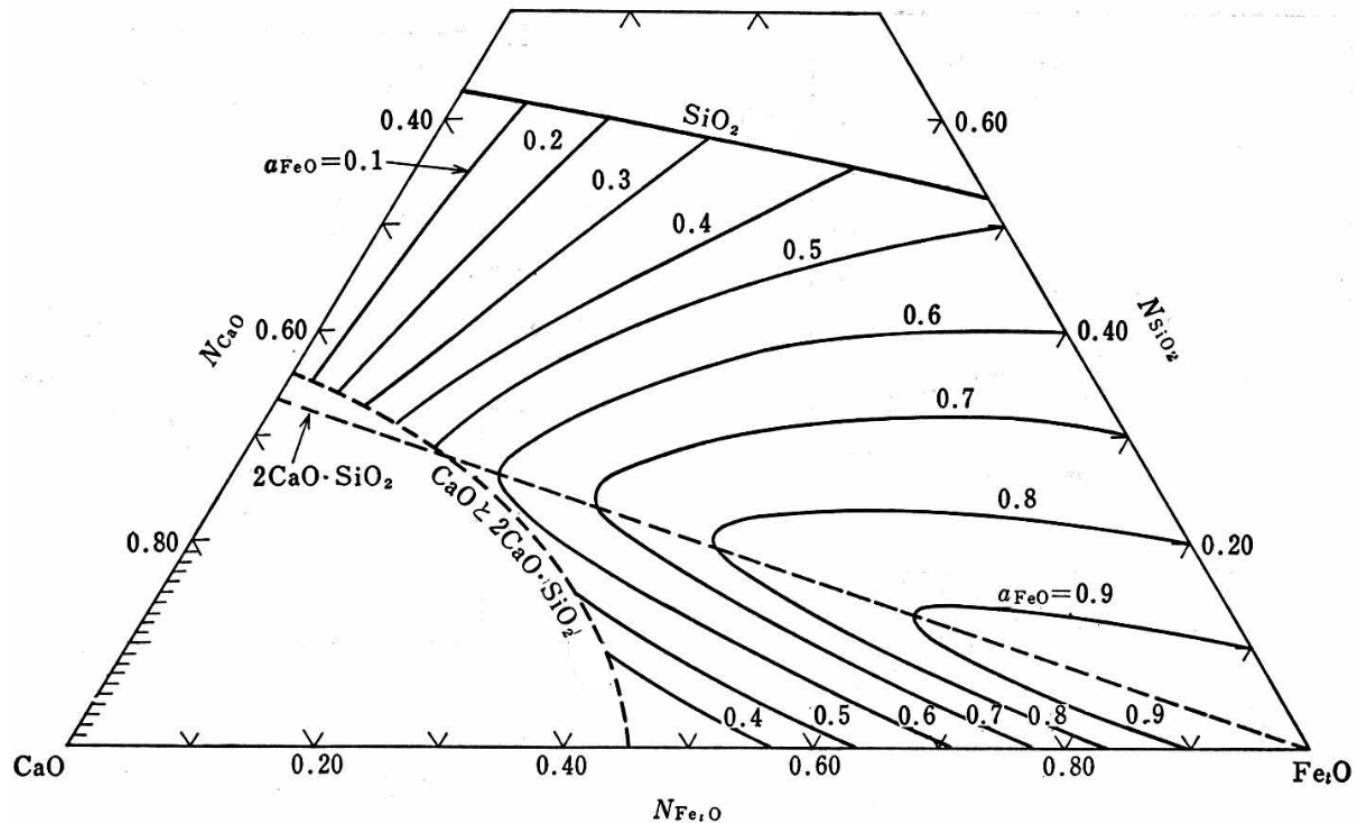




METMAT

# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

# Atividades



- Atividade do FeO no sistema ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO a 1600°C
- Estado de referência: FeO em equilíbrio com Fe líquido a 1600°C

# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

As escórias líquidas são boas condutoras de eletricidade, comprovadas em processos de eletrólise → então são **soluções iônicas ou, pelo menos, parcialmente iônicas**

## Teoria iônica:

- hipótese: as escórias apresentam estrutura formada por íons totalmente dissociados, constituídas por:
  - cátions simples, p.ex.:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ....
  - ânions não-metálicos, p.ex.:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ....
  - ânions complexos resultantes da reação entre óxidos ácidos e ânion  $\text{O}^{2-}$  :





# Ligações atômicas metal – oxigênio (anion)

Óxido	Fração de ligação iônica
Na <sub>2</sub> O	0,65
BaO	0,65
SrO	0,61
CaO	0,61
MnO	0,47
FeO	0,38
ZnO	0,44
MgO	0,54
BeO	0,44
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,41
SiO <sub>2</sub>	0,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28

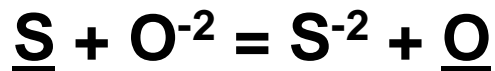
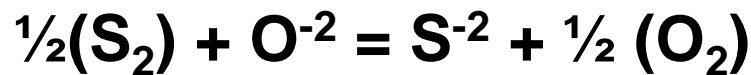
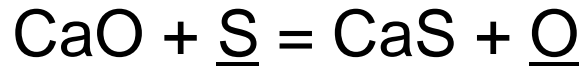
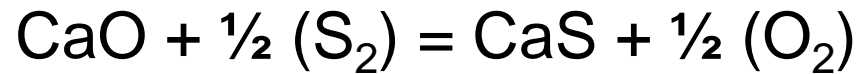
Nos óxidos constituintes das escórias não existem ligações puramente iônicas ou puramente covalentes;

Existe uma certa fração de cada um dos tipos de ligação (tabela);

Quanto maior a fração de ligação iônica, maior é a tendência de dissociação em constituintes iônicos simples;

Esta complexidade é que leva à adoção das teorias iônica e molecular “conforme a conveniência”.

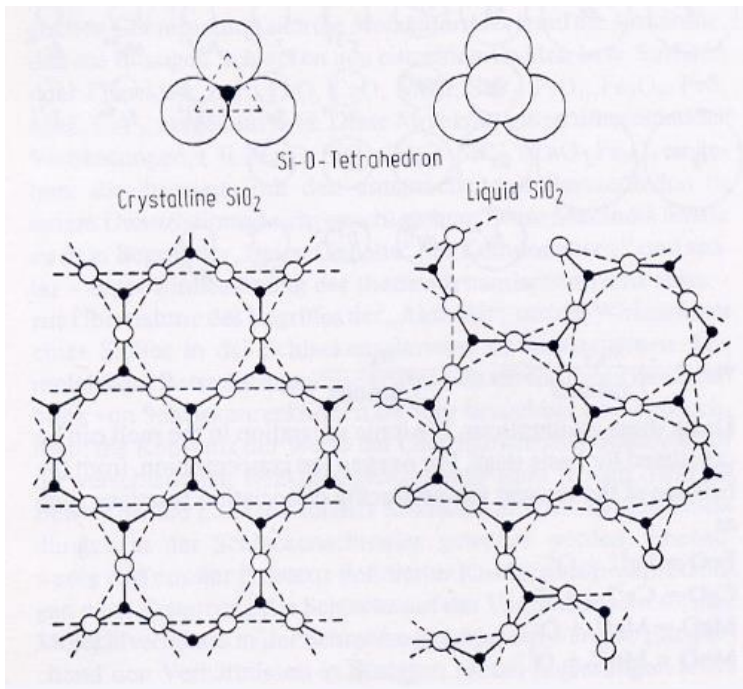
# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



# TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

- As ligações do Si com O são na maioria covalentes
- As ligações do Ca com O são fortemente iônicas
- Quando CaO é adicionado à  $\text{SiO}_2$ , ele se dissocia em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{-2}$  causando a ruptura das ligações covalentes Si-O-Si

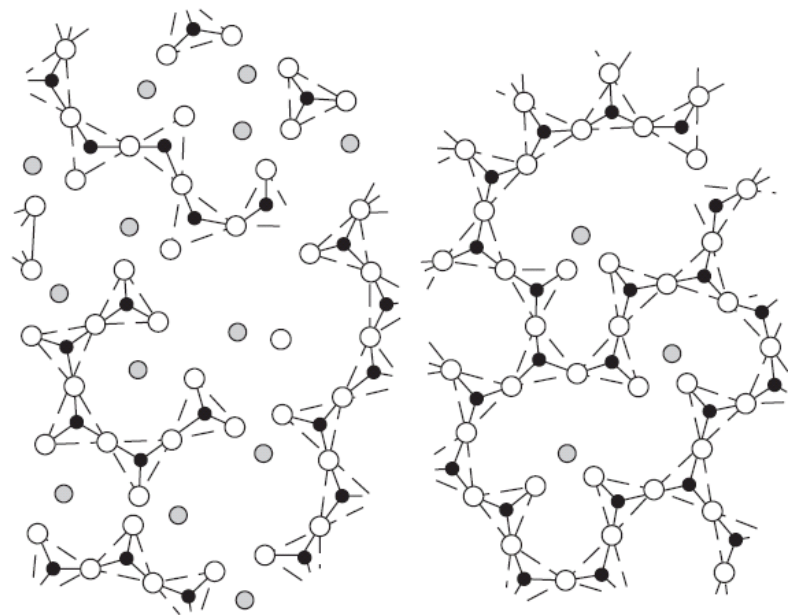
# Estrutura dos silicatos fundidos



A unidade estrutural fundamental da sílica sólida e dos silicatos fundidos é o tetraedro de silicato:



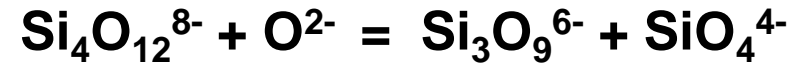
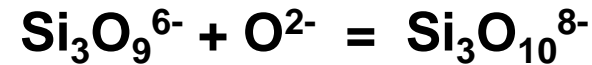
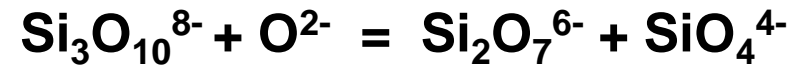
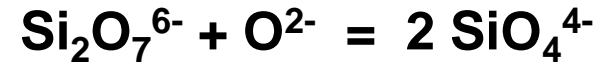
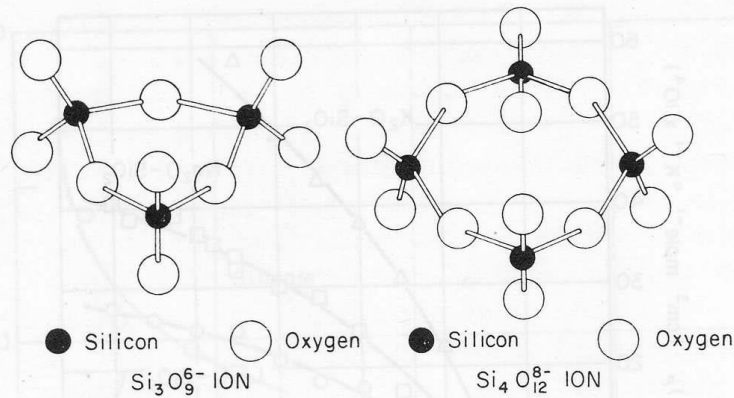
A adição dos chamados “óxidos básicos” à sílica fundida rompe a rede de silicatos



Para  $(\text{MO}/\text{SiO}_2) > 2$  a rede de silicatos é completamente destruída, resultando numa solução iônica de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , cátions  $\text{M}^{2+}$  e ânions  $\text{O}^{2-}$

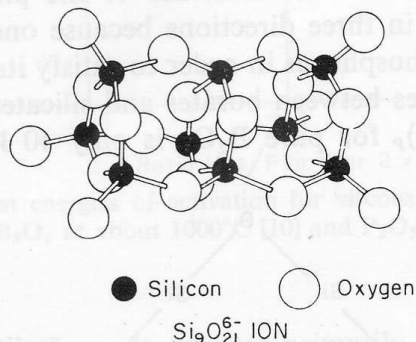
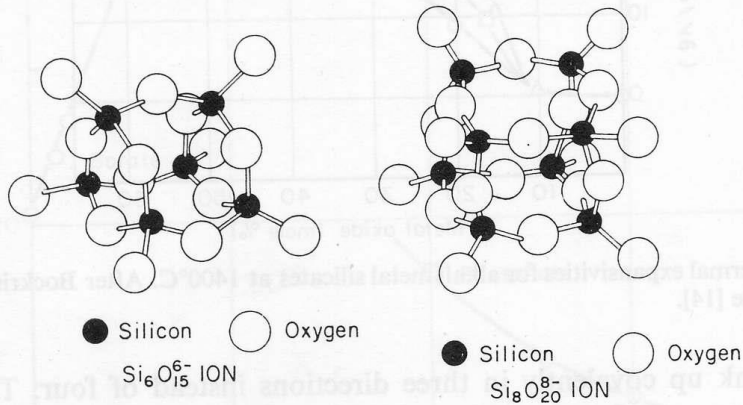


# Níveis de polimerização



.....

Quanto maior a unidade polimérica, mais elevada é a viscosidade do silicato







# Outros exemplos de polimerização de óxidos

Element	Monomer	Dimer	Chains
$:\ddot{\text{Cl}}:$	 $\text{NaClO}_4$	 $\text{Cl}_2\text{O}_7$	—
$:\ddot{\text{S}}:$	 $\text{CaSO}_4$	 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	 $\text{SO}_3$
$:\ddot{\text{P}}:$	 $\text{Na}_3\text{PO}_4$	 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}, \text{NaPO}_3$ $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$
$:\ddot{\text{Si}}:$	 Olivine	 Hemimorphite	 Wollastonite
$:\ddot{\text{Al}}:$	 $\text{NaAlO}_2$	 $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (?)$	 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{O}_{13} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
$:\ddot{\text{B}}:$	 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_4$	 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4$

Rings	Branched chains	Sheets	3-linked cages	Complex polymers
—	—	—	—	—
 $\text{SO}_3$	—	—	—	—
 $(\text{NaPO}_3)_x \quad x = 3, 4, 6$	 $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$	 $\text{P}_2\text{O}_5$	 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ molecule	—
 Beryl	 Amphiboles	 Micas	 $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$	 Silica
 $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (?)$	 —	—	—	—
 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$	 in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	 $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$