

# Calibração e aferição de fornalha tubular vertical para experimentos de cristalização de titanita a partir de fusões silicáticas sob altas temperaturas e condições variáveis de fugacidades de O<sub>2</sub>

**Pedro G. Angelini, Paulo R. de Carvalho, Silvio R.F. Vlach, Guilherme Mallmann\***

*Universidade de São Paulo/NAP Geoanalítica-USP, Instituto de Geociências, Brasil  
(\*) Queensland University, Australia*

[pedro.angelini@usp.br](mailto:pedro.angelini@usp.br), [rafael.carvalho@usp.br](mailto:rafael.carvalho@usp.br), [srfvlach@usp.br](mailto:srfvlach@usp.br), [quil.mallmann@gmail.com](mailto:quil.mallmann@gmail.com)

## Resumo

São apresentados resultados de calibração e aferição de temperaturas e fugacidades de O<sub>2</sub> ( $f_{O_2}$ ) de fornalha tubular vertical GERO instalada no Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental do Instituto de Geociências da USP obtidos para intervalos pertinentes a experiências de síntese de titanita a partir de fusões silicáticas e estudos de partição de elementos traços selecionados. Os resultados permitiram identificar a zona quente da fornalha com uma espessura aproximada de 3 cm que apresenta temperatura interna máxima constante. Esta temperatura é inferior à temperatura registrada no controlador termal da fornalha (temperatura externa) em 6 °C, valor que necessita ser corrigido nos experimentos reais. A aferição dos valores de  $f_{O_2}$  demonstrou que os valores esperados, calculados a partir de quantidades introduzidas de CO e CO<sub>2</sub> na fornalha, guardam correlação linear e equivalência quase perfeitas com os valores medidos na zona quente da fornalha com eletrólito de zircônia sólida SIRO2-C700. Estes resultados demonstram o alto desempenho e eficiência do forno e do sistema misturador de gases acoplado e permitem realizar os experimentos previstos em níveis de qualidade elevados.

**Palavras Chaves:** fornalha tubular vertical de alta temperatura, perfil térmico, fugacidade de O<sub>2</sub>, calibração e aferição

## Abstract

Temperature and O<sub>2</sub> fugacity ( $f_{O_2}$ ) calibration results for the GERO tubular vertical furnace installed in the Laboratory of Experimental Petrology and Geochemistry at the Instituto de Geociências-USP, obtained within the appropriate condition range for titanite synthesis from silicate melts and selected trace elements partition studies, are presented. The results obtained allowed identify the furnace hot zone with a thickness close to 3 cm, which presents the highest constant temperature. The temperature within the hot zone is 6°C lower than the temperature registered in the furnace external thermal controller and, so, this value must be corrected in the experiments.  $f_{O_2}$  calibration showed that the values expected from induced mixes of different amounts of CO e CO<sub>2</sub> in the furnace keep a linear correlation and meet perfectly with the values measured with a SIRO2-C700 solid zirconia electrolyte within the furnace hot zone. These results demonstrate the high performance and efficiency of the furnace and of the coupled gas mixing system, and promise high quality standard for the experiments to be performed.

**Key words:** high temperature furnace, thermal profile, O<sub>2</sub> fugacity, calibration

## Introdução

Um laboratório de petrologia experimental foi recentemente criado no Instituto de Geociências da USP, através de Projeto FAPESP Jovem Pesquisador (G.M., Processo 2010/05512-1). Este laboratório, pioneiro no Brasil e na América do Sul, permite realizar experimentos diversos de fusão, cristalização e sínteses de compostos diversos, de interesse nas áreas de petrologia ígnea, metamórfica e geoquímica, além das ciências dos materiais de forma geral.

O laboratório conta com uma fornalha vertical que pode operar em altas temperaturas sob pressão atmosférica na qual se pode gerar atmosferas controladas de gases a partir de combinações de Ar, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> e com um equipamento pistão-cilindro de tipo Bristol (*end-loaded*) que permite experimentos sob altas temperaturas e pressões confinantes no intervalo entre ca. 0,4 e 4 GPa (correspondentes às condições da crosta continental média até o manto superior do nosso planeta), além de diversos equipamentos de suporte, equipamentos para preparação de amostras e outros insumos.

Neste panorama, pesquisadores e estudantes do Instituto e do exterior estão iniciando o desenvolvimento de projetos e adquirindo a necessária familiarização com métodos específicos a laboratórios experimentais como o instalado. Um destes projetos, foco deste trabalho, pretende estudar o comportamento, particularmente do ponto de vista geoquímico, do mineral acessório titanita em fusões sintéticas e naturais. Este mineral é um repositário dos mais importantes de elementos traços nas rochas naturais, particularmente de elementos lantanídeos médios, Y, Zr, Hf e Nb, entre outros, e a determinação experimental da distribuição destes elementos entre titanita e fusão silicática coexistentes e a sua variação sob condições de fugacidade de O<sub>2</sub> variáveis, informações fundamentais para a compreensão e modelagem da gênese e evolução geoquímica de rochas ígneas intermediárias a ácidas. Para tanto, uma das primeiras etapas é a calibração/aferição da fornalha vertical para temperaturas e fugacidades de O<sub>2</sub> específicas de interesse aos experimentos com titanita. Neste trabalho, sumarizam-se e discutem-se os materiais e métodos utilizados e os resultados obtidos.

## Objetivos

Os objetivos principais dos projetos associados são a realização de experimentos de fusão de compostos silicáticos artificiais e rochas naturais supersaturadas em sílica, síntese de minerais acessórios, com destaque para titanita [CaTiSiO<sub>5</sub>(F)] e determinação dos coeficientes de partição (concentração no mineral/concentração na fusão) de elementos traços selecionados.

O objetivo específico do presente trabalho é apresentar e discutir os resultados obtidos em experimentos de calibração da fornalha, para determinação precisa da sua zona quente (zona que apresenta temperatura máxima e constante, com variação máxima de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ), local onde as amostras devem se situar durante os experimentos de fusão/cristalização e aferição desta temperatura com a indicada no controlador termal externo do equipamento, e para a aferição dos valores de fugacidade de O<sub>2</sub>, isto é, verificar se a fugacidade de O<sub>2</sub> real, medida na zona quente da fornalha, corresponde à fugacidade esperada a partir de uma combinação específica de gases (CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) nela introduzida para uma temperatura de referência.

## Materiais e Métodos

A fornalha disponível no laboratório é uma fornalha de tipo tubular vertical, GERO HTRV 70-250/18, que opera sob pressão atmosférica e alcança temperaturas até ca. 1800°C, geradas por um trio de elementos térmicos MoSi<sub>2</sub> distribuídos a 120° entre si, externamente a tubo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta pureza. A fornalha é equipada com controlador térmico automático, programável, 3508 da Eurotherm. Acoplado à fornalha encontra-se instalado um sistema misturador de gases constituído por encanamentos de aço inoxidável 316, conectores Swagelok, 6 controladores de fluxo de massa AALBORG (4 analógicos, para CO e CO<sub>2</sub>, e dois digitais, para Ar, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) com intervalos de fluxo variáveis entre 10 e 200 SCCM, que permitem acurácia e reprodutibilidade superiores a 1% e 0,2 % relativos, respectivamente, controlados por dois módulos de comando SDPROC do mesmo fabricante. Com este sistema é possível controlar as fugacidades de O<sub>2</sub> e S<sub>2</sub> na zona quente da fornalha com precisão de  $\pm 0,1$  unidades logarítmicas.

Os experimentos de calibração foram efetuados para uma temperatura de referência de 1200°C, utilizando-se de termopares de tipo B (Pt<sub>94</sub>Rh<sub>6</sub>-Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>) e eletrólito de zirconia sólida SIRO2-C700. Após a estabilização (ca. 12 h) da zona quente da fornalha para a temperatura de referência, ajustada com o controlador externo EUROTHERM, o perfil de variação de temperatura foi estabelecido variando-se a profundidade do sensor por 16 cm a partir de um *datum* de referência e medindo-se a voltagem termoelétrica induzida a cada cm com multímetro de precisão BK Precision 5491B, com erros relativos máximos inferiores a 0,03 para medidas em mV. As voltagens medidas foram convertidas em temperaturas

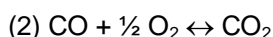
utilizando-se tabelas específicas fornecidas pelo NIST (National Institute of Standards and Technology cf. [www.nist.gov/srd](http://www.nist.gov/srd)).

Após, o eletrólito de zirconia foi colocado na parte central da zona quente da fornalha, tal como determinada, e as aferições de  $f_{O_2}$  foram efetuadas medindo-se a força eletromotriz induzida entre ar ambiente ( $f_{O_2} = 0,209$ ) e a atmosfera gerada na fornalha pela introdução de quantidades conhecidas CO e CO<sub>2</sub> de acordo com a equação de Nernst (cf. [www.cof.com.au](http://www.cof.com.au)) :

$$(1) P'O_2 = 0,209 \times \text{EXP}(-46,421 \times E/T)$$

em que  $P'O_2$  é a pressão parcial (= fugacidade de O<sub>2</sub>) da atmosfera gerada na fornalha, E é a força eletromotriz induzida no sensor de zirconia (medida em mV) e T a temperatura (°K).

Os valores medidos, após a estabilização (ca. 1 h) da atmosfera da fornalha, foram comparados com os valores teóricos, esperados em função das proporções introduzidas de CO e CO<sub>2</sub> e que podem ser calculados a partir do equilíbrio (2):



Foram efetuadas três determinações, para condições teóricas de  $\log(f_{O_2})$  de -5, -8 e -11, que cobrem o intervalo desejado para as experiências de equilíbrio entre titanita e fusões silicáticas a serem efetuadas em etapa futura.

## Resultados

Os resultados obtidos nos procedimentos de calibração/aferição da fornalha GERO são sumarizados nas Figuras 1 e 2. Na Figura 1 apresenta-se o perfil térmico obtido e a identificação da zona quente e da sua temperatura, enquanto na Figura 2 são comparados os valores medidos e esperados para a  $f_{O_2}$  na zona quente da fornalha.

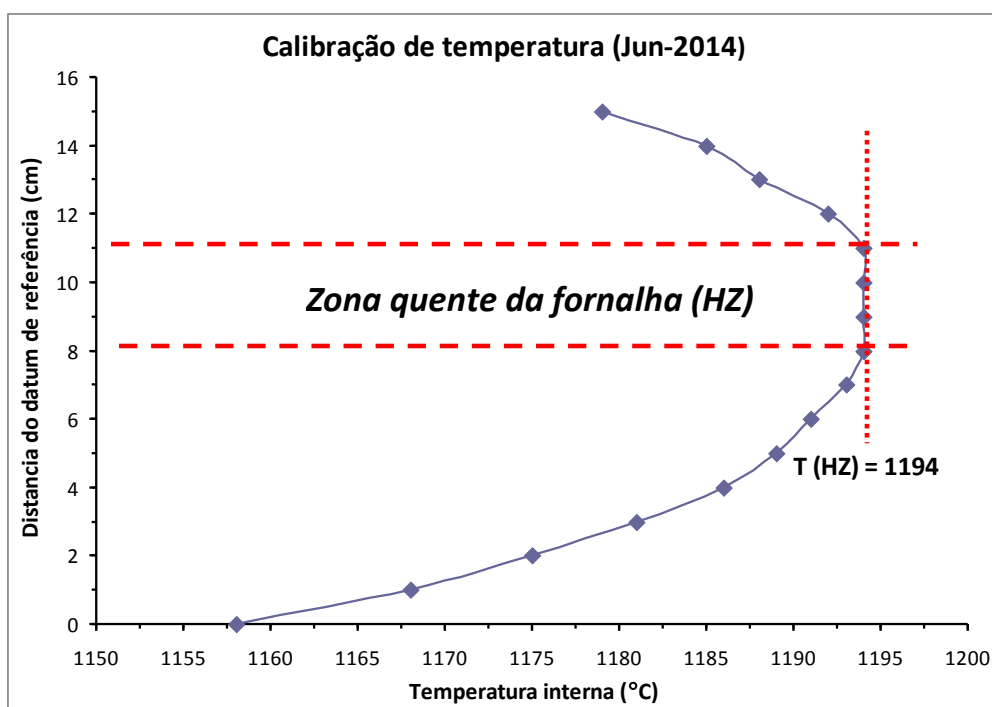


Figura 1. Diagrama do perfil térmico obtido para a fornalha GERO, destacando a zona quente e a sua temperatura para uma temperatura externa de referência de 2000°C.

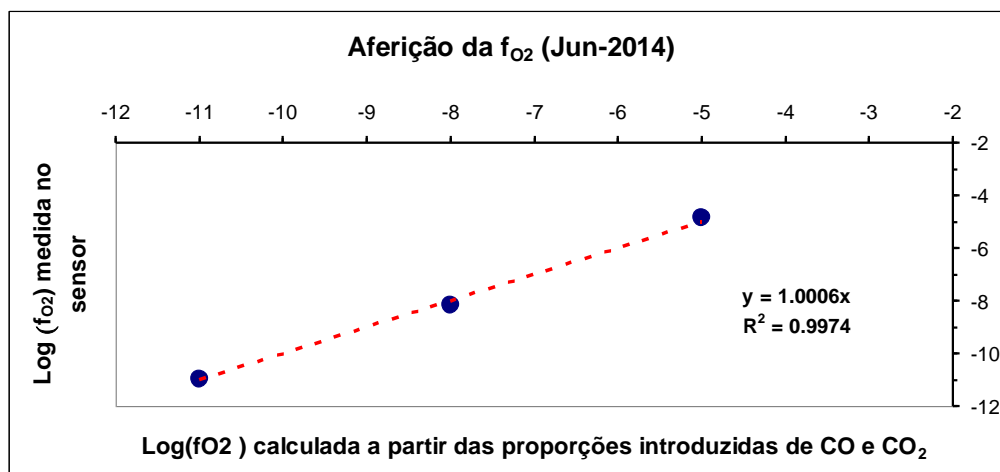


Figura 2. Diagrama comparando os valores de  $\log(f_{O_2})$  medidos com os calculados a partir de misturas entre CO e CO<sub>2</sub>.

## Conclusões

A obtenção do perfil de variação das temperaturas internas na fornalha vertical GERO permitiu determinar que a zona quente apresenta uma espessura de ca. 3 cm com temperatura máxima e constante, e, portanto, identificar com precisão o local em que devem ser colocadas as amostras nos diversos experimentos a serem efetuados. A comparação dos valores de temperaturas externa (medida com o controlador Eurotherm, a partir de termopares de tipo B) e interna (na zona quente do forno, dentro do tubo de alumina, onde vão se situar as amostras) revelou uma diferença de 6°C (2000 vs 1194°C). Assim a temperatura interna real no forno de 1200°C, corresponde a uma temperatura externa, ajustada no controlador, de 1206°C.

A aferição da fugacidade de O<sub>2</sub>, sob temperaturas e condições de  $\log(f_{O_2})$  relevantes para os experimentos a serem efetuados com titanita, mostrou que a  $f_{O_2}$  medida com sensor específico no interior do forno é perfeitamente equivalente, no intervalo do erro das medidas, aos valores esperados, obtidos a partir das proporções introduzidas de CO e CO<sub>2</sub> através do sistema misturador de gases acoplado à fornalha, obtendo-se coeficientes angulares e de determinação praticamente iguais à unidade ( $a = 1,0006$ ;  $r^2 = 0,9974$ ).

Os resultados obtidos são excelentes quando comparados aos obtidos em equipamentos similares instalados em laboratórios de referência e confirmam o alto desempenho e a eficiência do forno vertical tubular instalado no laboratório, o qual permitirá conduzir os futuros experimentos de fusão/cristalização de compostos silicáticos em condições excelentes.

## Referências Bibliográficas

Ceramic Oxide Fabricators: *Oxygen sensors*. [www.cof.com.au](http://www.cof.com.au), acessada em Junho de 2014

Revised Thermocouple Reference Tables. NIST Reference Tables, Monograph 175, revised to ITS-90. [www.nist.gov/srd](http://www.nist.gov/srd), acessada em Junho de 2014