

Rogério Navarro Correia de Siqueira

**Estudo do sistema Al_2O_3 - MnO : propriedades
termodinâmicas do óxido Al_2MnO_4**

Tese de doutorado

Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-graduação em Engenharia de
Materiais e de Processos Químicos e
Metalúrgicos

Rio de Janeiro
Setembro de 2009



Rogério Navarro Correia de Siqueira

**Estudo do sistema Al_2O_3 - MnO : propriedades
termodinâmicas do óxido Al_2MnO_4**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Roberto Ribeiro de Avillez

Rio de Janeiro
Setembro de 2009



Rogério Navarro Correia de Siqueira

**Estudo do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$: propriedades
termodinâmicas do óxido Al_2MnO_4**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio

Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva

Universidade Federal Fluminense - UFF

Dr. Ângelo Márcio de Souza Gomez

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Dra. Paula Mendes Jardim

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio

Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Universidade de São Paulo - USP

Dr. Marcelo Henrique Prado da Silva

Instituto Militar de Engenharia - IME

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rogério Navarro Correia de Siqueira

Graduou-se em engenharia química no ano de 2002 pelo departamento de química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-rio). Obteve o título de mestre em engenharia de materiais e processos metalúrgicos no departamento de engenharia de materiais (DEMa) da mesma instituição no ano de 2005, onde alcançou o título de doutor em engenharia de materiais no ano de 2009. Na presente data trabalha como pós-doutorando no DEMa, atuando principalmente na área de síntese e investigação de propriedades termodinâmicas de materiais cerâmicos e compósitos metal-cerâmico.

Ficha Catalográfica

Navarro Correia de Siqueira, Rogério

Investigação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$: propriedades termodinâmicas do óxido Al_2MnO_4

121 f. :: il. 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2009.

Incluí referências bibliográficas.

Engenharia de materiais, Al_2MnO_4 , capacidade térmica à pressão constante, magnetização específica

CDD 620.11

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pela saúde, intuição, e força, elementos cruciais para a conclusão de mais esta etapa da minha vida profissional, em segundo lugar à minha família, minha mãe Lúcia, meu pai Edvaldo, e minha irmã Patrícia, amores da minha vida, por todo o apoio moral e força quando eu mais necessitei.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Roberto Ribeiro de Avillez, pelo apoio intelectual incondicional, solicitude, e por acreditar até o final nos resultados alcançados. Agradeço ao Prof. Angelo Marcio de Souza Gomez, sem cuja ajuda as medidas de magnetização e de capacidade térmica em baixas temperaturas seriam impossíveis. Agradeço a CAPES pela bolsa a mim concedida, e aos técnicos, Heitor e Nelson, pelo apoio e auxílio em minhas tarefas laboratoriais.

Resumo

Navarro Correia de Siqueira, Rogério; Ribeiro de Avillez, Roberto (Orientador). **Investigação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$** . Rio de Janeiro, 2009. 121p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho foram realizadas medidas de capacidade térmica à pressão constante do espinélio Al_2MnO_4 na faixa entre 2 e 873 K. No intervalo entre 2 e 300 K empregou-se um calorímetro de relaxação térmica. Os dados evidenciaram a presença de uma anomalia em torno de 33 K, cuja componente magnética pôde ser constatada mediante medidas de capacidade calorífica com campo magnético constante, bem como também medidas de magnetização específica como função da temperatura. A contribuição entrópica associada à mencionada anomalia foi considerada no cálculo da entropia molar a 298.15 K do óxido em questão ($116.05 \pm 5.2 \text{ J/mol.K}$), valor este consistente com valores da literatura para outros espinélios. Na faixa entre 323 e 873 K empregou-se um calorímetro diferencial de varredura. Os dados foram ajustados quantitativamente com o modelo de Berman e Brown, incluindo-se no ajuste o valor de capacidade térmica a 298.15 K, obtido via calorimetria de relaxação térmica. Empregando-se o valor de entropia molar determinado no presente trabalho, os parâmetros do modelo de Berman e Brown estimados com os dados em temperaturas elevadas, e uma estimativa disponível na literatura para a entalpia de formação do óxido Al_2MnO_4 , construiu-se um modelo para a dependência térmica da energia de Gibbs do referido composto válido na faixa entre 298.15 e 2114 K. O modelo foi testado com sucesso no acesso termodinâmico das propriedades do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$.

Palavras –chave

Al_2MnO_4 ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$; diagrama de fases; energia de Gibbs; capacidade térmica à pressão constante; calorimetria de relaxação térmica; calorimetria diferencial de varredura; magnetização específica

Abstract

Navarro Correia de Siqueira, Rogério; Ribeiro de Avillez, Roberto (Advisor). **Study of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$** . Rio de Janeiro, 2009. 121p. Doctor Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the present work the constant pressure molar heat capacity of the spinel Al_2MnO_4 was measured between 2 K and 873 K. In the interval between 2 K and 300 K a relaxation calorimeter was employed. The data indicated the presence of a thermal anomaly around 33 K, whose magnetic component could be evidenced through measurements of the heat capacity with a constant applied magnetic field, and also through specific magnetization data as a function of temperature. The entropic contribution of the thermal anomaly was considered in the calculation of the molar entropy of the oxide at 298.15 K ($116.05 \pm 5.2 \text{ J/mol.K}$), and the calculated value has proven to be consistent with values published earlier for other spinel compounds. In the interval between 323 and 873 K a differential scanning calorimeter was employed. The data were quantitatively modeled with the function proposed by Berman and Brown, including the heat capacity value obtained at 298.15 K accessed through the relaxation calorimeter route. By using the molar entropy at 298.15 K, the values of the parameter estimated for the Berman and Brown model with the heat capacity data at elevated temperatures, and an estimative for the heat of formation of the spinel Al_2MnO_4 extracted from the literature, it was possible to construct a model for the thermal dependence of the Gibbs energy of this compound valid between 298.15 K and 2114 K. The model was successfully tested in the thermodynamic assessment of the properties of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$.

Keywords

Al_2MnO_4 ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$; phase diagram; Gibbs energy; heat capacity at constante pressure; relaxation calorimetry; differential scanning calorimetry; specific magnetization

Sumário

1. Introdução e objetivo	13
2. O pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$	15
2.1. Síntese do óxido Al_2MnO_4	15
2.2. Diagramas de fases	16
2.3. Propriedades termodinâmicas	18
2.4. Avaliação termodinâmica preliminar do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$	
3. Capacidade térmica à pressão constante	24
3.1. Comportamento térmico em baixas temperaturas	25
3.2. Dados de C_p acima de 298 K	51
3.3. Métodos experimentais para medidas de C_p	52
4. Procedimento experimental	57
4.1. Síntese do espinélio Al_2MnO_4	57
4.2. Medidas de C_p em baixas temperaturas	59
4.3. Medidas de C_p acima de 298 K	63
4.4. Medidas de magnetização	73
4.5. Métodos de caracterização	74
5. Resultados e discussão	75
5.1. Síntese do espinélio Al_2MnO_4	75
5.2. Dados de C_p acima de 298 K	81
5.3. Dados de C_p abaixo de 298 K	84
5.4. Magnetização como função da temperatura	106
6. Reavaliação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$	110
7. Considerações finais	114
8. Propostas futuras de trabalho	117
9. Bibliografia	119

Lista de tabelas

Tabela 1 Parâmetros ajustados	21
Tabela 2 Parâmetros do modelo de Berman e Brown para alguns espinélios	51
Tabela 3 Temperaturas de transição dos padrões utilizados	66
Tabela 4 Fatores de calibração de fluxo	67
Tabela 5 Parâmetros ajustados para o C_p do quartzo-alfa	70
Tabela 6 Lag térmico calculado em 100°C, 400°C, e 500 °C	72
Tabela 7 Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras de Al_2MnO_4	78
Tabela 8 Parâmetros ajustados com dados de C_p do óxido Al_2MnO_4	83
Tabela 9 Parâmetros ajustados para a amostra Almn9-1	88
Tabela 10 Parâmetros ajustados para a amostra Almn9-3	96
Tabela 11 Parâmetros ajustados para a amostra Almn9-5	102
Tabela 12 Entropia molar a 298.15 K para alguns espinélios	104
Tabela 13 Fração atômica de Mn^{+2} e Mn^{+3} obtidas via método de Rietveld	105
Tabela 14 Parâmetros ajustados considerando o C_p molar médio a 298.15 K	110
Tabela 15 Parâmetros ajustados com o novo modelo de G do óxido Al_2MnO_4	112

Lista de figuras

Figura 1 Diagrama de fases do pseudo-binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$	17
Figura 2 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (fusão congruente)	19
Figura 3 Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (decomposição peritética)	19
Figura 4 Atividade química do MnO na escória em 1923 K (fusão congruente)	20
Figura 5 Atividade química do MnO na escória em 1923 K (decomposição peritética)	20
Figura 6 Atividade química do MnO na escória em 1873 K (decomposição peritética)	20
Figura 7 Atividade química do MnO na escória em 1873 K (fusão congruente)	21
Figura 8 Capacidade térmica molar do óxido Al_2MnO_4	23
Figura 9 Anomalias em curvas de C_p para transições de primeira ordem e de ordem superior	31
Figura 10 Transição ordem – desordem para o óxido ZrW_2O_8	32
Figura 11 Transição de Curie em ferritas da família $(\text{A})_3\text{Fe}_6\text{O}_{12}$	35
Figura 12 Transição de Néel em ferritas da família AFeO_3	36
Figura 13 Pico lambda e pico de Shottky para o óxido SrFe_2O_4	38
Figura 14 Anomalia vinculada ao ordenamento de cargas no óxido LiMn_2O_4	45
Figura 15 Dupla transição supercondutora do óxido $\text{PbOs}_4\text{Sb}_{12}$	50
Figura 16 Efeito do campo magnético sobre transição supercondutora do óxido $\text{PbOs}_4\text{Sb}_{12}$	50
Figura 17 Sistema para calorimetria de relaxação térmica	52
Figura 18 DSC por compensação de potências	54
Figura 19 Diagrama de predominância para o sistema Mn – O	58
Figura 20 Difratoograma de uma amostra de Al_2MnO_4 produzida com excesso de MnO	59
Figura 21 Difratoograma de uma amostra de Al_2MnO_4 produzida com excesso de Al_2O_3	59
Figura 22 Difratoograma do Al_2O_3 utilizado como padrão	63
Figura 23 Região estacionária e período transiente	64
Figura 24 Difratoograma de uma amostra do quartzo-alfa utilizado	65
Figura 25 Correção estática para medidas de temperatura	67
Figura 26 Desvio padrão relativo como função da temperatura	68
Figura 27 Medidas de C_p do quartzo-alfa	69
Figura 28 Ajuste dos dados de C_p molar do quartzo-alfa	69
Figura 29 Patamar isotérmico típico obtido durante o resfriamento	70
Figura 30 Fluxo térmico total como função do tempo	71
Figura 31 Fluxo térmico líquido como função do tempo	71
Figura 32 Lag térmico como função da temperatura	73
Figura 33 Manganosita sintetizada a 700°C durante uma semana	75
Figura 34 Difratoograma da amostra AlMn9-1	76
Figura 35 Difratoograma da amostra Almn9-2	76
Figura 36 Difratoograma da amostra Almn9-3	76
Figura 37 Difratoograma da amostra Almn9-4	77
Figura 38 Difratoograma da amostra Almnf-2	77

Figura 39 Difratoograma da amostra Almn9-5	77
Figura 40 Micrografia evidenciando partícula de Al_2MnO_4 de 200 nm	79
Figura 41 Partículas de Al_2MnO_4 com tamanho médio da ordem de 100 nm	79
Figura 42 Alta resolução indicando planos atômicos em um cristal de Al_2MnO_4	80
Figura 43 Partículas de Al_2MnO_4 de diversas morfologias	80
Figura 44 Aglomerado de cristais de Al_2MnO_4	81
Figura 45 EDS de uma partícula de Al_2MnO_4	81
Figura 46 Valores de C_p molar do óxido Al_2MnO_4 na faixa entre 323 K e 873 K	82
Figura 47 Reprodutibilidade das medidas de C_p do óxido Al_2MnO_4	82
Figura 48 Ajuste dos dados de C_p molar do óxido Al_2MnO_4 na faixa entre	83
Figura 49 Extrapolação para temperaturas elevadas	84
Figura 50 C_p molar da amostra Almn9-1 na faixa entre 2 e 300 K	85
Figura 51 Anomalia térmica em torno de 33 K	85
Figura 52 Anomalia em torno de 6 K e evidência de histerese térmica	86
Figura 53 Capacidade térmica da adenda com graxa Apiezon-N	87
Figura 54 C_p/T vs. T^2 para a amostra Almn9-1	88
Figura 55 Ajuste da componente vibracional da amostra Almn9-1	89
Figura 56 Ajuste vibracional da amostra Almn9-1 e anomalia em torno de 33 K	89
Figura 57 Ajuste vibracional da Amostra Almn9-1 e anomalia em torno de 6 K	90
Figura 58 Anomalias térmicas para a amostra Almn9-1	90
Figura 59 C_p molar das amostras Almn9-1 e Almn9-3	91
Figura 60 Anomalia térmica em 33 K para amostras Almn9-1 e Almn9-3	92
Figura 61 C_p molar na faixa entre 0 e 8 K para as amostras Almn9-1 e Almn9-3	92
Figura 62 C_p/T vs. T^2 para a amostra Almn9-3	93
Figura 63 Estrutura cristalina da fase espinélio	94
Figura 64 Ajuste da componente vibracional da amostra Almn9-3	95
Figura 65 Ajuste vibracional da amostra Almn9-3 e anomalia em torno de 33 K	95
Figura 66 Ajuste vibracional da amostra Almn9-3 entre 0 e 8 K	96
Figura 67 Anomalia térmica observada para a amostra Almn9-3	97
Figura 68 Efeito de um campo de 5 T sobre o C_p da amostra Almn9-3 - 2 a 120 K	98
Figura 69 Efeito do campo de 5 T sobre o C_p da amostra Almn9-3 – 20 a 60 K	98
Figura 70 C_p molar da amostra Almn9-5 entre 2 e 300 K	99
Figura 71 Anomalia térmica em torno de 33 K para a amostra Almn9-5	99
Figura 72. C_p molar entre 0 e 100 K para as amostras Almn9-1, Almn9-3 e Almn9-5	100
Figura 73. C_p molar entre 0 e 8 K para as amostras Almn9-1, Almn9-3, e Almn9-5	100
Figura 74. C_p/T como função de T^2 para a amostra Almn9-5	101
Figura 75 Ajuste vibracional para a amostra Almn9-5 entre 0 e 300 K	102
Figura 76 Ajuste vibracional para a amostra Almn9-5 e anomalia em torno de 33 K	103
Figura 77 Ajuste vibracional para a amostra Almn9-5 entre 0 e 8 K	103
Figura 78 Anomalia térmica para a amostra Almn9-5	104
Figura 79 C_p molar da amostra Almn9-5 entre 10 e 60 K com campo de 1 T	105
Figura 80 Magnetização específica da amostra Almn9-1 com campo de 0.01 T	106

Figura 81 Magnetização específica da amostra Almn9-3 com campo de 0.01 T	107
Figura 82 Evidência de histerese magnética nos dados da amostra Almn9-3	107
Figura 83 Magnetização específica vs. $1/T$ para a amostra Almn9-1	108
Figura 84 Magnetização específica vs. $1/T$ para a amostra Almn9-3	108
Figura 85 Ajuste do C_p molar do óxido Al_2MnO_4 entre 298 e 873 K	110
Figura 86 Energia de Gibbs molar do óxido Al_2MnO_4 como função da temperatura	111
Figura 87 Diagrama de fases recalculado para o sistema Al_2O_3 -MnO	112
Figura 88 Atividade química do MnO na fase escória em 1923 K	112
Figura 89 Atividade química do MnO na fase escória em 1873 K	113

