

4 Procedimento experimental

No presente tópico serão discutidos os detalhes dos métodos experimentais utilizados para a confecção desta tese. Inicialmente será abordada a síntese do óxido Al_2MnO_4 , e em seguida os métodos empregados para medidas de C_P .

4.1 Síntese do óxido Al_2MnO_4

O espinélio de interesse no presente trabalho consiste em um óxido duplo de Al_2O_3 e MnO . Na rota de síntese tradicional, MnO e Al_2O_3 são intimamente misturados e, na forma de uma pastilha, colocados para reagir em um ambiente com atmosfera controlada [5,6]. Misturas de óxidos intimamente misturados podem ser igualmente produzidas a partir de soluções de nitratos, contendo os elementos metálicos de interesse [39]; volumes das soluções são misturados e o sistema aquecido até que toda água deixe o sistema.

No presente trabalho, volumes de soluções de nitrato de alumínio nona hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de manganês tetra hidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foram misturados em proporções adequadas à obtenção da relação estequiométrica entre Al e Mn característica do espinélio Al_2MnO_4 . Conhecendo-se as concentrações das soluções, para um determinado volume de solução de nitrato de alumínio (V_{Al}), o volume a ser extraído da solução de nitrato de manganês pode ser calculado pela Eq. (48).

$$V_{\text{Mn}} = \frac{V_{\text{Al}} C_{\text{Al}}}{2C_{\text{Mn}}} \quad 48$$

Onde C_{Al} e C_{Mn} representam as concentrações de Al^{+3} e Mn^{+2} . O fator “2” no denominador se faz necessário, pois o número de mols de Al^{+3} é duas vezes maior que o número de mols de Al_2O_3 formado. Os nitratos foram adquiridos junto a empresa VETEC, e apresentam pureza superior a 98%. A solução então obtida é levada a uma placa de aquecimento. Aquece-se o conjunto até que todo o líquido desapareça. O resíduo sólido é então separado e levado a um forno tubular horizontal, onde é aquecido a 700°C por no mínimo 4 horas. Nesta temperatura, a permanência do material por tempo excessivo no forno reduz significativamente a cinética de produção do óxido duplo. Durante esta etapa, os resíduos de nitrato são decompostos, o nitrogênio deixa o sistema na forma de compostos oxigenados voláteis (ex. NO_2), restando apenas MnO_2 e Al_2O_3 .

Após a remoção do nitrogênio, pastilhas são confeccionadas empregando-se pressões iguais ou inferiores a 2 ton./mm^2 - pressões muito baixas não permitem uma boa

agregação. Por outro lado, pressões muito elevadas dificultam a difusão entre a pastilha e a atmosfera, retardando por fim a cinética reacional.

O manganês no óxido Al_2MnO_4 apresenta valência igual a dois, logo, deve-se criar no ambiente reacional uma atmosfera redutora o suficiente para que o Mn^{+4} presente inicialmente seja reduzido. As pastilhas são então inseridas juntamente com pastilhas de grafite em um tubo de quartzo que então é selado. O grafite reage com o oxigênio presente na atmosfera do tubo produzindo CO e CO_2 , com excesso de carbono, o equilíbrio entre CO e CO_2 passa a ser descrito pela reação:



O CO atua como agente redutor, sendo oxidado a CO_2 ao penetrar no material e leva o manganês ao estado +2. O tubo é deixado em um forno tipo mufla ajustando-se o tempo e a temperatura visando à obtenção da estrutura cristalina de equilíbrio. Esta reação permite uma rota segura para a formação do óxido MnO, como pode ser observado no gráfico da Fig. (19), onde plotou-se o logaritmo neperiano da atividade química do O_2 na fase gasosa em equilíbrio com os diferentes óxidos de manganês e com o manganês metálico. Neste cálculo a pressão total foi mantida constante e igual a 1.10^5 Pa, e os dados termodinâmicos das fases foram obtidos do banco de dados SSUB3.

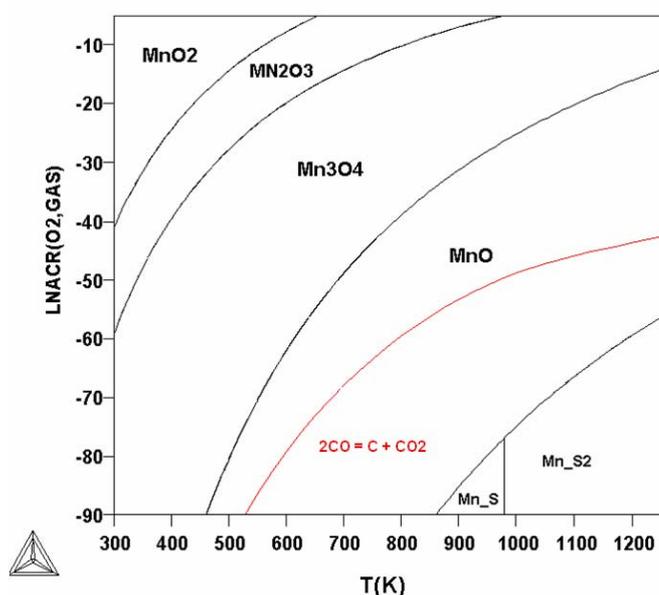


Fig. 19 Diagrama de predominância do sistema Mn - O

Com base na composição do material, pode-se corrigir a concentração de uma das soluções e repetir o procedimento descrito. A experiência adquirida demonstrou que, no máximo, três sínteses se fazem necessárias até que o óxido "livre" de excessos possa ser produzido.

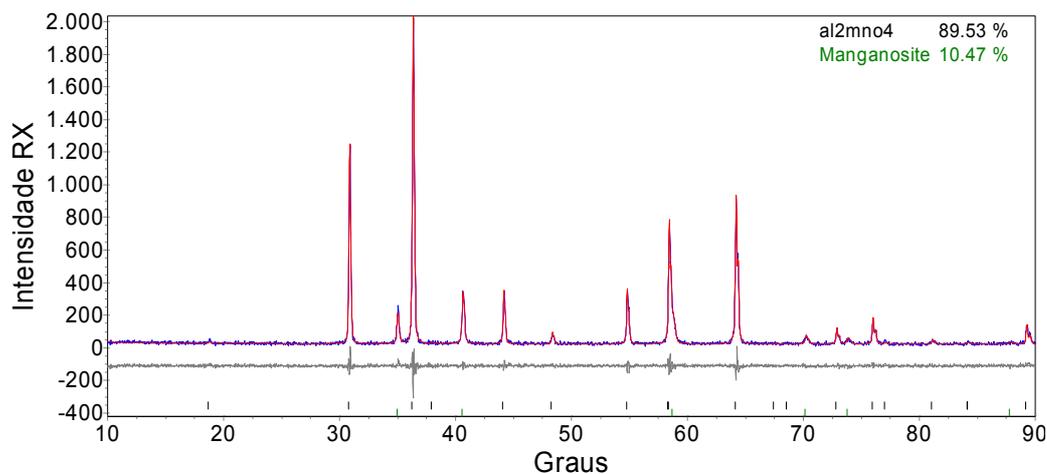


Fig. 20 Difratoograma de uma amostra de Al_2MnO_4 produzida com excesso de MnO

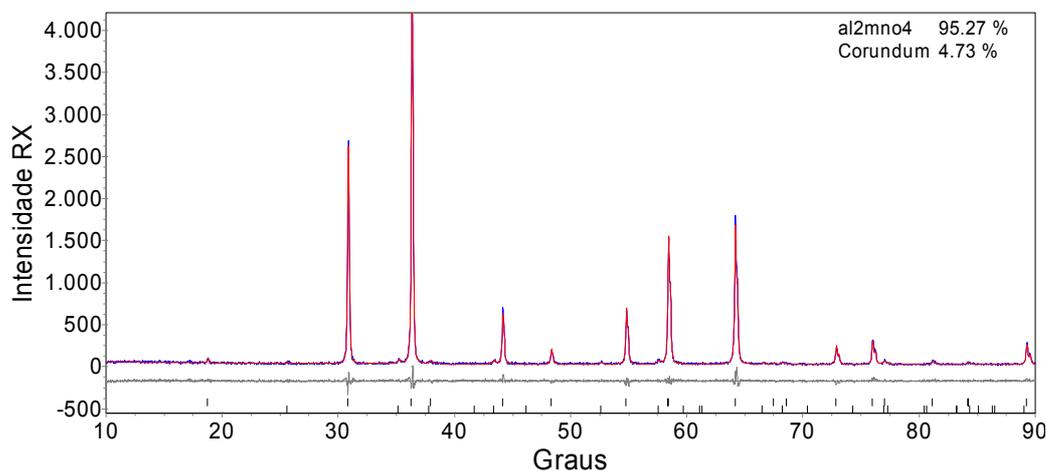


Fig. 21 Difratoograma de uma amostra de Al_2MnO_4 produzida com excesso de Al_2O_3

A quantificação das fases foi realizada via difração de raios X. O difratograma obtido é analisado de acordo com o método de Rietveld com parâmetros fundamentais. Este método apresenta precisão limitada, pois permite a detecção de concentrações iguais ou superiores a 1% em massa [40]. Em concentrações menores os picos se confundem com o ruído de fundo, comprometendo a precisão da análise.

4.2 Medidas de C_p em baixas temperaturas

Medidas de C_p em baixas temperaturas foram conduzidas no módulo de calorimetria do sistema PPMS produzido pela empresa Quantum-Design [36]. Amostras na

forma de pastilhas foram acopladas à plataforma de safira mediante a utilização da graxa Apiezon-N.

Um primeiro experimento é realizado apenas com a graxa e a plataforma. A seguinte equação diferencial define as condições de transporte de calor no calorímetro [36]:

$$P = C_{pl} \frac{dT_{pl}}{dt} + K_1(T_{pl} - T_o) \quad 50$$

Onde C_{pl} representa a capacidade térmica da plataforma e graxa, T_{pl} representa a temperatura real da plataforma, T_o representa a temperatura do reservatório térmico, P a potência térmica fornecida à plataforma pelo programa de aquecimento, e K_1 a resistência térmica dos fios de cobre que efetuam o contato térmico entre a plataforma e o reservatório de calor.

Um pulso de calor quadrático é então enviado à plataforma.

$$P = \begin{cases} 0; t > t_o \\ P_o; 0 \leq t < t_o \end{cases} \quad 51$$

Admitindo-se que K_1 e C_{pl} são constantes durante a passagem do pulso de calor, pode-se resolver analiticamente a equação diferencial (50) tendo-se como base as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} T_{on}(t=0) &= T_o \\ T_{off}(t=t_o) &= T_{on}(t=t_o) \end{aligned} \quad 52$$

Onde T_{on} se refere à temperatura para instantes onde a potência térmica aplicada é igual a P_o , e T_{off} se refere à temperatura da plataforma durante a relaxação térmica, ou seja, para instantes onde $P = 0$.

$$\begin{aligned} T_{on}(t) &= T_o + \frac{\tau P_o K_1}{C_{pl}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \\ T_{off}(t) &= T_o + \frac{\tau P_o K_1}{C_{pl}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t_o}{\tau}\right) \right) \exp\left(-\frac{(t-t_o)}{\tau}\right) \end{aligned} \quad 53$$

Onde τ representa o tempo de relaxação da plataforma. Quanto maior este valor, mais tempo se fará necessário para que a temperatura da plataforma se torne igual à temperatura do reservatório.

Medindo-se a temperatura da plataforma como função do tempo, é possível calcular a capacidade calorífica do conjunto constituído pela plataforma e graxa (C_{pl}) mediante um ajuste tipo mínimos quadrados. Neste caso os valores calculados de temperatura em cada instante são obtidos com as equações do conjunto (53), variando-se sistematicamente K_1 e C_{pl} , que se comportam neste processo como parâmetros ajustáveis.

Mantendo-se o programa de temperatura inalterado, realiza-se um segundo experimento com a amostra de interesse. Agora, deve-se considerar a resistência térmica da graxa (K_g). Aplicando-se o pulso térmico $P(t)$, o seguinte conjunto de equações diferenciais descreve o transporte de calor no equipamento [36]:

$$\begin{aligned} C_{pl} \frac{dT_{pl}}{dt} &= P(t) - K_1(T_{pl} - T_o) - K_g(T_{pl} - T_s) \\ C_{ps} \frac{dT_s}{dt} &= -K_g(T_s - T_{pl}) \end{aligned} \quad 54$$

Os sensores de temperatura do módulo de capacidade térmica PPMS se encontram acoplados à plataforma. Desta forma, o equipamento mede T_{pl} e não T_s . Pode-se eliminar T_s do problema isolando-se esta variável na primeira equação do conjunto (54) e substituindo o resultado na segunda equação. Uma equação diferencial de segunda ordem pode então ser obtida para um pulso térmico quadrático (Eq. 51).

$$\frac{d^2T}{dt^2} + \frac{dT}{dt} \left[\frac{K_g \left(\frac{C_{ps}K_1}{K_g} + C_{ps} + C_{pl} \right)}{C_{ps}C_{pl}} \right] + T \frac{K_1K_2}{C_{ps}C_{pl}} = \frac{K_2}{C_{ps}C_{pl}} (P + K_1T_o) \quad 55$$

Para cada um dos intervalos de tempo, aquecimento e relaxação, pode-se resolver a equação (55) considerando-se as seguintes condições iniciais adicionais:

$$\frac{dT_{on}(t=0)}{dt} = 0 = \frac{dT_{off}(t=t_o)}{dt} \quad 56$$

A solução é descrita pelo seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} T_{on}(t) &= \frac{P_o}{K_1} + T_o + \frac{P_o}{2K_1\beta} \left(\frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}{\tau_2} - \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}{\tau_1} \right) \\ T_{off}(t) &= \frac{P_o}{4\beta K_1} \left(\frac{\exp\left(-\frac{(t-t_o)}{\tau_1}\right)}{\tau_2} - \frac{\exp\left(-\frac{(t-t_o)}{\tau_2}\right)}{\tau_1} \right) \left(2 - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\exp\left(-\frac{t_o}{\tau_1}\right)}{\tau_2} - \frac{\exp\left(-\frac{t_o}{\tau_2}\right)}{\tau_1} \right) \right) \end{aligned} \quad 57$$

$$\tau_1 = \frac{1}{\alpha - \beta}; \tau_2 = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

$$\alpha = \frac{C_{pl}K_2 + C_{ps}K_2 + C_{ps}K_1}{2C_{pl}C_{ps}}; \beta = \frac{\sqrt{-4C_{pl}C_{ps}K_1 + (C_{pl}K_2 + C_{ps}K_2 + C_{ps}K_1)^2}}{2C_{pl}C_{ps}}$$

Empregando-se um algoritmo para a minimização de desvios quadráticos, pode-se utilizar o modelo (57) e ajustar os valores de C_{ps} , e K_2 , uma vez que os valores de K_1 e C_{pl} já são conhecidos do primeiro experimento.

Para cada temperatura, tipicamente de 40 a 400 ciclos são desenvolvidos, envolvendo aquecimento e relaxação [36]. Isso permite ao programa calcular valores

médios de C_p com seus respectivos intervalos de confiança. Ao todo três valores médios são calculados para cada temperatura. Este procedimento aumenta a reprodutibilidade dos valores de C_p obtidos. O método descrito permite medidas de C_p com elevada precisão e reprodutibilidade para amostras de massas da ordem de miligramas. Para a aplicação do mesmo deve-se utilizar a hipótese de que as capacidades térmicas envolvidas não apresentam significativa variação ao longo do tempo.

Na natureza existem transformações para as quais o C_p varia significativamente durante o intervalo de tempo em que a transformação se processa. Essas são descritas como transformações de primeira ordem, e envolvem descontinuidades em funções termodinâmicas como o volume, e a entalpia, que são calculadas através de derivadas parciais de primeira ordem da energia de Gibbs do sistema. Todas as transformações abordadas até então neste trabalho não consistem em transformações primeira ordem, pois o C_p é uma função contínua em todo instante. No entanto, sua primeira derivada em relação à temperatura apresenta uma descontinuidade na temperatura crítica associada à transformação. O método utilizado no sistema PPMS pode ser aplicado nesses casos sem maiores problemas. De fato, dados obtidos em torno de transições de Neel para os minerais faialita e sandinita se mostraram quantitativamente consistentes com informações obtidas em calorímetros adiabáticos [36].

Como na prática se está interessado em modelar o C_p molar, deve-se considerar a contribuição do erro vinculado à massa da amostra para o erro total. O C_p molar do Al_2MnO_4 pode ser calculado empregando-se a massa da amostra (m) e o peso molecular do composto (M).

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{m} M \quad 58$$

A entropia a 298.15 K do Al_2MnO_4 foi calculada mediante o ajuste dos dados de C_p com um modelo apropriado (ver tópico 6.2) e a subsequente integração numérica do modelo de 0 a 298.15 K.

$$S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad 59$$

Empregando-se a teoria da propagação de erros [41] pode-se computar o desvio padrão relativo associado à medida de entropia molar ($\sigma_{s,m}$) como função do erro vinculado ao método empregado pelo PPMS (σ_s) e o erro associado à pesagem (σ_m).

$$\sigma_{s,m} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_s}{S_{298}}\right)^2} \quad 60$$

O erro associado à massa apresenta magnitude igual a 0.05 mg. O erro relativo associado ao cálculo da entropia do óxido pode ser calculado da seguinte forma [36].

$$\frac{\sigma_s}{S_{298}} = \int_0^{298} \left(\frac{\sigma_c}{TC_P} \right) dT$$

Onde σ_c representa o desvio padrão médio vinculado à medida de C_P em uma dada temperatura.

4.3 Medidas de C_P acima de 298 K

As medidas de C_P em temperaturas acima de 298 K foram realizadas no presente trabalho em um DSC – 7 fabricado pela empresa Perkin – elmer. O equipamento opera na faixa entre 26°C e 600°C, e permite a injeção de gás. Em todos os experimentos empregou-se uma atmosfera de argônio. As células da amostra e referência são de platina, e na superfície interior de cada célula são acopladas duas resistências, uma para o aquecimento e outra para medidas de temperatura.

Amostras na forma de pó foram inseridas em cadinhos de alumínio, os quais são posteriormente selados. Para melhorar o contato térmico do material com a superfície do cadinho, gotas de álcool isopropílico são empregadas de maneira a facilitar a compactação do pó no fundo do cadinho. Ambos os procedimentos minimizam efeitos dinâmicos vinculados ao transporte de calor no equipamento (tópico 4.3.1.2). Em todos os experimentos empregou-se um cadinho de alumínio vazio na célula de referência. Nessas condições, a linha de base do sinal apresenta um comportamento mais estável em relação à situação em que a célula de referência está completamente vazia. Nos experimentos utilizou-se como padrão o Al_2O_3 (córindon) fornecido igualmente pela empresa Perkin – Elmer (Fig. 22).

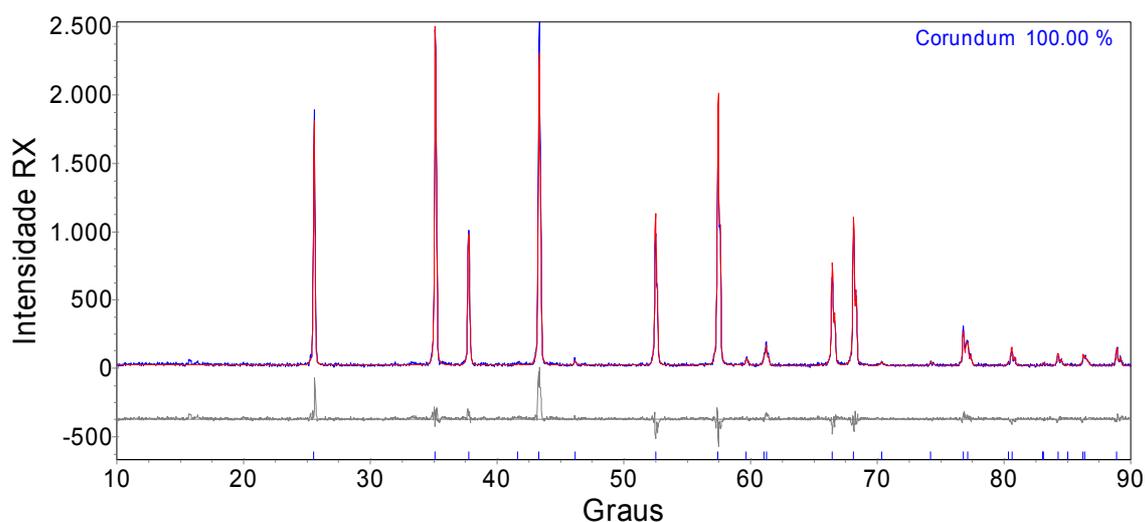


Fig. 22 Difratoograma do Al_2O_3 utilizado como padrão

Valores de C_p são obtidos da seguinte forma. Inicialmente realiza-se um experimento com o padrão Al_2O_3 . Este experimento consiste em duas etapas. A primeira é definida pelo aquecimento de $50^\circ C$ até a temperatura final do experimento. A segunda envolve o resfriamento da temperatura final até $50^\circ C$, empregando-se patamares isotérmicos regulares com a extensão de 2 min. O mesmo programa é utilizado no experimento com a amostra de interesse.

Empregando-se os valores dos fluxos isotérmicos obtidos em cada patamar, pode-se ajustar um polinômio de terceiro grau, e calcular o fluxo em qualquer temperatura intermediária. Em seguida subtrai-se o fluxo isotérmico do fluxo total obtido em cada temperatura durante a fase de aquecimento. Esse procedimento garante que no cálculo do C_p apenas se considere a parcela do fluxo vinculada à mudança de temperatura [38].

Para um experimento no DSC, duas fases podem ser identificadas. Logo após o início do experimento existe um período transiente, e que se estende da temperatura inicial até aproximadamente $10^\circ C$ acima desta. Neste período o sinal é fortemente dependente do transporte de calor no equipamento. Em seguida o sinal atinge um regime estacionário, e a curva característica do mesmo adquire considerável aspecto linear.

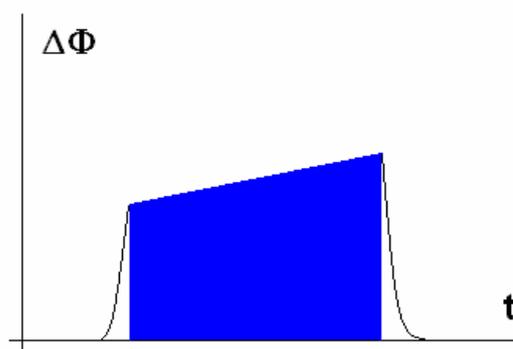


Fig. 23 Região estacionária e período transiente

Ao alcançar a temperatura final de aquecimento, o sistema novamente necessita de um tempo para relaxar à temperatura estipulada pelo programa que controla o experimento. A região estacionária em questão corresponde à área colorida em azul na figura (23).

No regime estacionário a conservação da energia determina que as seguintes equações diferenciais sejam satisfeitas [38]:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi_a &= (m_a C_a + m_{al}^a C_{al})\beta - m_{al}^r C_{al}\beta \\ \Delta\varphi_c &= (m_c C_c + m_{al}^c C_{al})\beta - m_{al}^r C_{al}\beta\end{aligned}\quad 62$$

Onde $\Delta\varphi$ representa a diferença de fluxo térmico entre a célula da amostra e referência, C_{al} a capacidade térmica do alumínio (material que constitui o cadinho), C_a a capacidade térmica da amostra, C_c a capacidade térmica do padrão, β a taxa de perturbação térmica,

fixada em 20°C por minuto em todos os experimentos, m_{al}^a a massa do cadinho que comporta a amostra, e m_{al}^c a massa do cadinho que comporta o padrão. Subtraindo-se o sinal do padrão do sinal obtido para a amostra, pode-se calcular a capacidade térmica molar da mesma empregando-se a equação (63).

$$C_{m,a} = \frac{M_a}{m_a} \left(\frac{\Delta\varphi_a(t) - \Delta\varphi_c(t)}{\beta} + m_c C_c(T_c(t)) + m_{al}^c C_{al}(T_c(t)) - m_{al}^a C_{al}(T_a(t)) \right) \quad 63$$

Em um dado instante t , restrições impostas pelo transporte de calor podem estar presentes, de tal forma que as temperaturas da amostra (T_a) e do padrão (T_c) possam apresentar valores distintos. Isso é especialmente significativo no início e no término da etapa de aquecimento (tópico 4.3.2.1).

Realizando-se um determinado número de experimentos, subgrupos de contendo n valores de C_p são selecionados, e a média aritmética dos mesmos é então calculada. O valor de C_p obtido é então calculado como a média aritmética dos valores médios obtidos em cada grupo de dados. Os dados são reportados com 95% de confiança da seguinte forma [41]:

$$C_p = \mu \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} \quad 64$$

Sendo μ o valor médio final calculado, t o parâmetro da distribuição de Student para $n-1$ graus de liberdade e 95 % de confiabilidade estatística.

4.3.1

Aferição da precisão e reprodutibilidade

A precisão e reprodutibilidade do método aqui apresentado foram avaliadas quantitativamente realizando-se experimentos com amostras de quarto-alfa de elevada pureza. A qualidade do material pode ser comprovada diretamente pela observação do difratograma da Fig. (24).

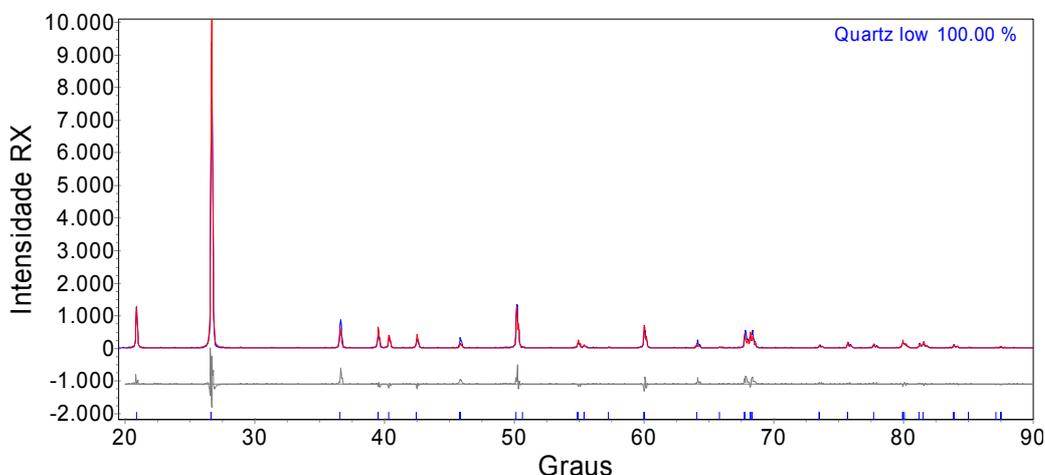


Fig. 24 Difratograma de uma amostra do quartzo-alfa utilizado

A qualidade de dados de C_p obtidos via DSC depende da calibração de temperatura e de fluxos térmicos, como é apresentado nos sub-tópicos a seguir.

4.3.1.1 Calibração de temperatura e fluxos térmicos

A calibração de temperatura é fundamental, pois esta é uma propriedade de extrema importância para a avaliação final dos dados de capacidade térmica. Já a calibração de fluxos apresenta influência na consideração dos efeitos do transporte de calor sobre os dados obtidos. Na literatura recomenda-se a utilização de pelo menos três padrões [42]. No presente trabalho empregaram-se amostras de chumbo (Pb), Índio (In), zinco (Zn), todas obtidas de materiais certificados pela Perkin-elmer, além de amostras de quartzo-alfa ($\text{SiO}_2 - \alpha$) de elevada pureza (Fig. 24). As temperaturas de transição dos padrões podem ser observadas na tabela (3). Os valores para o Pb, In, e Zn foram extraídos da compilação de Knacke et al. [13]. No caso do SiO_2 considerou-se a média entre o valor extraído de Knacke et al. [13] e o valor reportado por Hosieni et al. [43].

A calibração de fluxo térmico foi conduzida da seguinte forma. A taxa de perturbação térmica é fixada em $20^\circ\text{C}/\text{min}$, e experimentos com amostras de Zn, Pb e In são então realizados, fixando-se a temperatura final de aquecimento em cada um de maneira que a mesma esteja acima da temperatura de fusão de cada material.

Tabela 3. Temperaturas de transição dos padrões utilizados

Padrão	Temperatura de transição ($^\circ\text{C}$)
Pb	327.50
In	156.6
Zn	419.45
$\text{SiO}_2 - \alpha$	573.14

Tabela 4. Fatores de calibração de fluxo

Padrão	Entalpia experimental (J/g)	Entalpia da literatura (J/g)	Fator de calibração de fluxos
Pb	21.48	23.06	1.07
In	27.67	28.80	1.04
Zn	104.88	111.94	1.07

Computando-se a razão entre as entalpias de fusão experimentais e os resultados da literatura percebe-se que o valor resultante não depende apreciavelmente do material analisado. Utilizando-se a média dos valores contidos na tabela (4) tem-se um fator de correção igual a 1.06. Este fator foi utilizado na análise do lag-térmico apresentada no tópico (4.3.1.2).

A calibração de temperatura foi feita da seguinte forma. Amostras de Pb, In, Zn e $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ foram utilizadas, realizando-se três corridas em $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ com cada padrão. Três valores independentes de temperatura de transição foram então determinados, calculando-se ao final a média aritmética dos mesmos. A diferença entre o valor da literatura e o valor medido no DSC é plotada como função da taxa de perturbação térmica para cada padrão. O comportamento é linear em todos os casos. A correção a ser aplicada é calculada no limite quando a taxa de perturbação térmica é nula (desvio estático).

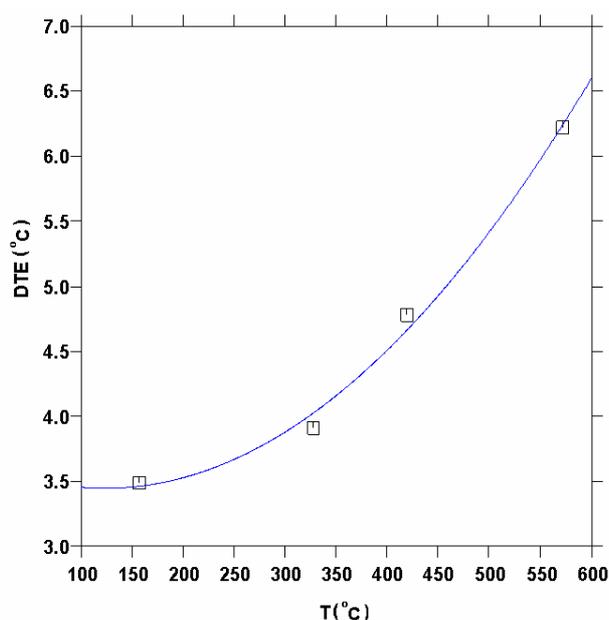


Fig. 25 Correção estática para medidas de temperatura

Desta forma, para cada temperatura de transição medida, tem-se um desvio estático (DTE), que pode ser finalmente plotado como função da temperatura. Ajustando-se um polinômio é possível calcular o DTE em temperaturas intermediárias. Na Fig. (25) pode-se observar a significativa variação do desvio estático como função da temperatura. Os dados contidos na Fig. (24) podem ser quantitativamente descritos por um polinômio de grau dois, cuja forma matemática é reproduzida abaixo:

$$\delta T_E = 1,38769894 \cdot 10^{-5} T^2 - 3,42298444 \cdot 10^{-3} T + 3.6576487 \quad 65$$

Na Eq. (65) δT_E representa o desvio estático vinculado à medida de temperatura, e T a temperatura medida em grau Celsius.

4.3.2

C_p do quartzo-alfa

Quarenta valores de C_p molar do quartzo-alfa foram obtidos na faixa entre 70°C e 500°C. Em cada temperatura, cinco grupos contendo oito valores de C_p foram formados.

A reprodutibilidade alcançada se apresentou bastante satisfatória. O desvio padrão relativo calculado considerando-se os quarenta valores de C_p para cada temperatura investigada foi plotado como função da temperatura na Fig. (26).

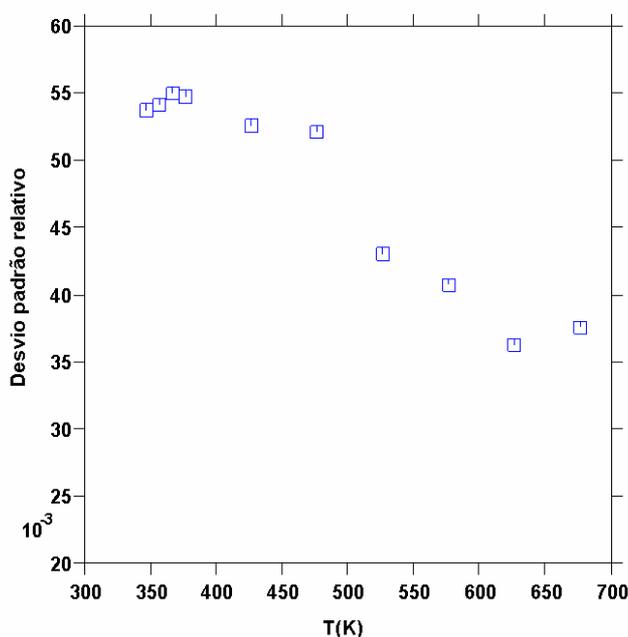


Fig. 26 Desvio padrão relativo como função da temperatura

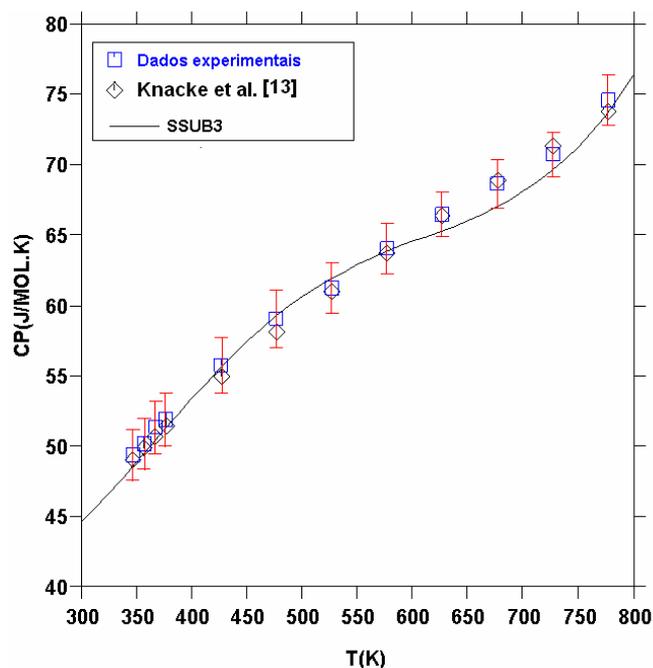


Fig. 27 Medidas de C_p do quartzo-alfa

O desvio padrão médio apresentou um valor máximo igual a 5%. A precisão relativa do C_p alcançada apresenta um valor médio igual a 1% em toda a faixa de temperaturas. Os dados obtidos foram confrontados com os valores calculados através do modelo extraído de Knacke et al. [13] e valores calculados com o Thermocalc empregando-se o banco de dados SSUB3. Utilizando-se a distribuição “t” de Student com sete graus de liberdade e os desvios padrão reportados na Fig. (26), calcularam-se os intervalos de confiança em torno de cada valor de C_p medido (Fig. 27).

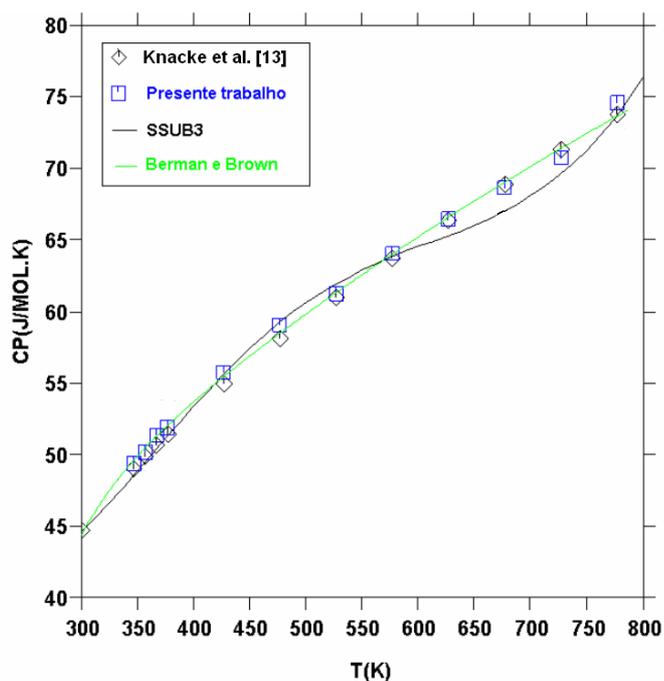


Fig. 28 Ajuste dos dados de C_p molar do quartzo-alfa

Os valores de C_p foram ajustados com base no modelo de Berman e Brown [35] (Eq. 47). O modelo descreve quantitativamente os dados experimentais (Fig. 28). Os parâmetros estimados foram incluídos na tabela (5). No ajuste incluiu-se o valor de C_p em 300 K proposto por Knacke et al. [13]. Os dados obtidos até então não contemplam o efeito do lag-térmico, necessariamente presente, pois o DSC é uma técnica dinâmica. Este fato é contemplado no tópico (4.3.2.1).

Tabela 5. Parâmetros ajustados para o C_p do quartzo-alfa

k_0	$k_1 \cdot 10^{-2}$	$k_2 \cdot 10^{-5}$	$k_3 \cdot 10^{-7}$
175.157	-32.408	101.632	-158.276

4.3.2.1

Efeitos dinâmicos e lag térmico

O “lag” térmico pode ser determinado realizando-se varreduras com patamares [38]. Um patamar típico durante o resfriamento pode ser contemplado na figura (29).

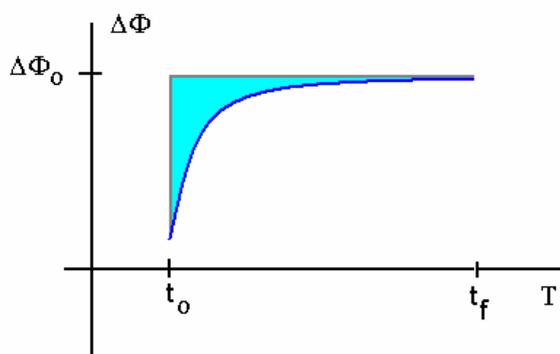


Fig. 29 Patamar isotérmico típico obtido durante o resfriamento

A área indicada na Fig. (29) é proporcional ao “lag” térmico, que pode ser calculado da seguinte forma [38]:

$$\delta T = \frac{\Delta\phi_0(t_f - t_0) - \int_{t_0}^{t_f} \Delta\phi dT}{C_p(T_0)}$$

66

O instante t_0 representa o início do patamar isotérmico em questão, e o instante t_f o momento em que o fluxo atinge o valor característico do patamar considerado. Por exemplo, durante o aquecimento o fluxo térmico medido como função do tempo a 100°C

para uma amostra de SiO_2 - alfa pode ser contemplado na Fig. (30). O instante t_o ocorre em 4.5 s e t_f se encontra entre 5.5 e 6.0 s.

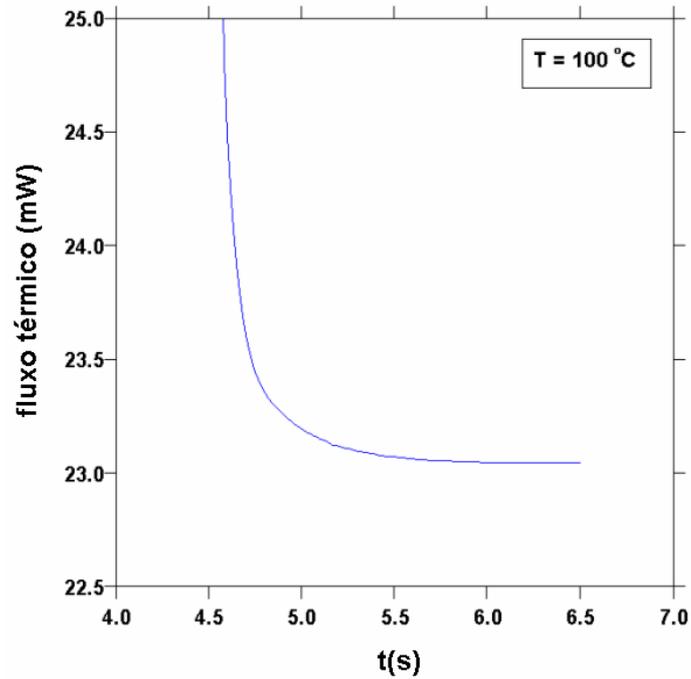


Fig. 30 Fluxo térmico total como função do tempo

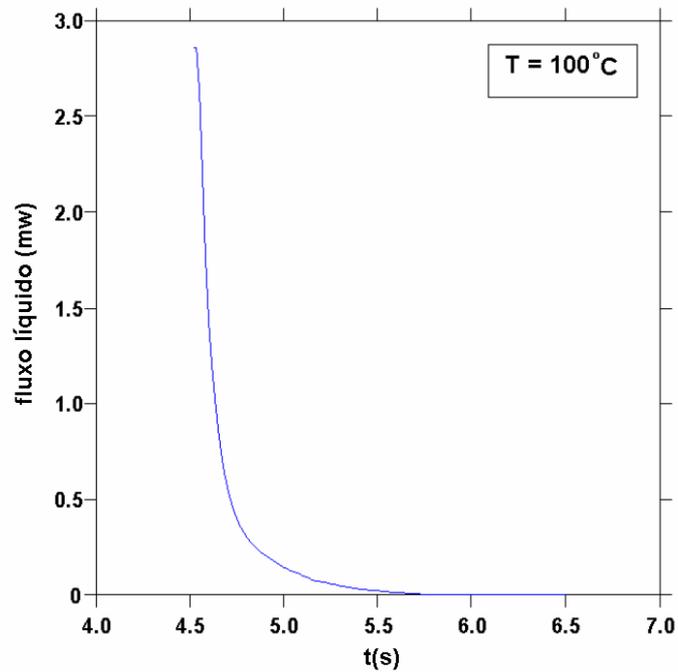


Fig. 31 Fluxo térmico líquido como função do tempo

Pode-se calcular o fluxo líquido (Fig. 31), subtraindo-se o fluxo isotérmico do fluxo total em um dado instante entre t_0 e t_f , cuja integração numérica determina o valor do lag térmico no patamar em questão (Eq. 66).

A implementação do modelo (66) requer o cálculo do C_p do material na temperatura associada ao instante inicial do patamar (T_0). Se o mesmo for consistente deve fornecer valores de lag idênticos, ou seja, independentes do fato da amostra estar sendo aquecida ou resfriada. Nos cálculos empregaram-se modelos de C_p extraídos da compilação de Knacke et al. [13].

Tabela 6. Lag térmico calculado em 100°C, 400°C, e 500 °C

Material	T (°C)	lag – aquecimento (°C)	lag – resfriamento (°C)
SiO ₂ – alfa	100	0.06	0.07
SiO ₂ – alfa	400	0.05	0.05
Al ₂ O ₃	100	0.06	0.07
Al ₂ O ₃	500	0.05	0.05

Fixou-se a taxa de perturbação térmica em 20°C/min, e realizou-se um experimento com uma amostra de quartzo-alfa com patamares em 100°C, e 400°C, tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento, e outro experimento com uma amostra de Al₂O₃, com patamares em 100°C e 500°C. Os lags térmicos calculados podem ser contemplados na tabela (6). O método (64) permite a satisfatória reprodução do lag térmico presente no experimento com um erro aproximadamente igual a ± 0.01 °C.

Em um experimento com diversos patamares pode-se aplicar o método descrito e calcular o lag térmico em cada patamar. Plotando-se o lag como função da temperatura, pode-se descrever o comportamento mediante uma função polinomial, que permite interpolar valores de lag em temperaturas intermediárias. Estes valores devem ser utilizados em conjunto com a correção estática para o cálculo da temperatura real da substância cujo comportamento térmico se está investigando.

$$T = T_m + \delta T_E + \delta T_l \quad 67$$

Onde T representa a temperatura real da substância, T_m representa a temperatura medida no DSC, δT_E representa a correção estática para a temperatura, e δT_l o lag térmico na temperatura medida. Este procedimento deve ser aplicado separadamente aos dados da

amostra e padrão, uma vez que o lag é função da natureza da substância no interior do cadinho (Fig. 31).

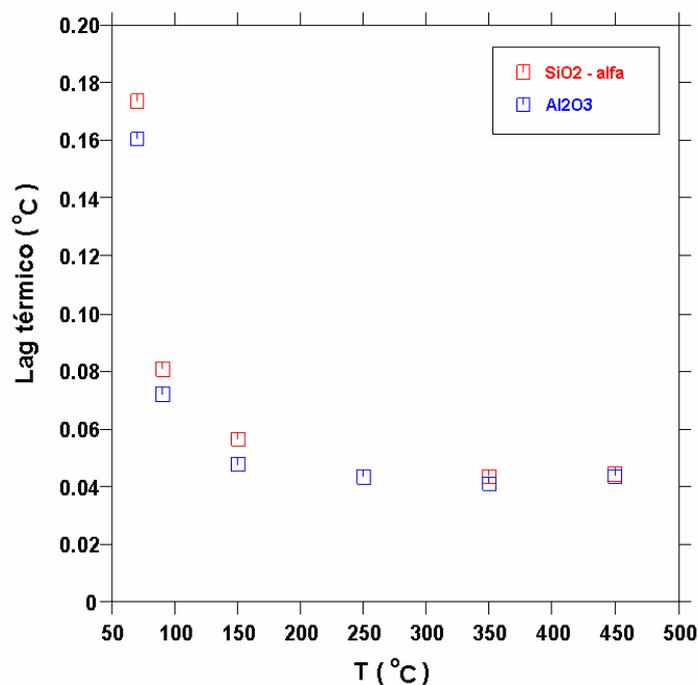


Fig. 32 Lag térmico como função da temperatura

O lag térmico aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura, chegando a aproximadamente 0.1°C em torno de 70°C . Isso é consistente com a proximidade da região transiente inicial, que se estende usualmente de 50°C a 60°C (Fig. 22). A reduzida magnitude do lag térmico sugere que o emprego de cadinhos selados melhora o contato térmico entre a amostra e a superfície interna do cadinho. No entanto, na faixa entre 70°C e 500°C , o lag térmico não apresentou influência significativa sobre os valores de C_P calculados. Neste regime, a correção de temperatura o desvio estático é dominante.

4.4 Medidas de magnetização

A magnetização como função da temperatura foi investigada para algumas amostras do óxido Al_2MnO_4 . Na ocasião o módulo SQUID produzido pela empresa Cryogenics foi empregado [24].

O sistema se apresenta fundamentalmente constituído por um magneto central, capaz de ser deslocado através de um conjunto de espiras, em torno das quais se encontra acoplada uma espira supercondutora, imersa em um banho de hélio líquido. A amostra é deslocada sistematicamente através das espiras centrais e o fluxo de campo magnético gera corrente elétrica que pode ser então medida. A espira supercondutora

amplifica o sinal, de forma que campos magnéticos da ordem de 10^{-15} T podem ser detectados. Medidas de magnetização dc (corrente contínua) e ac (corrente alternada) podem ser efetuadas, controlando-se a temperatura na faixa entre 2 e 300 K. No presente trabalho realizaram-se apenas medidas dc, durante as quais o campo aplicado apresenta um valor constante.

4.5 **Métodos de caracterização**

A natureza das amostras produzidas foi estudada em nível macroscópico através da técnica de difração de raios X, e em nível microscópico através da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O difratômetro de raios X foi fabricado pela empresa Siemens, modelo D-5000, e opera na geometria Bragg – Brentano com tubo de cobre e monocromador de grafite.

O microscópio eletrônico consiste em um JEOL - 2010 e apresenta voltagem de operação de magnitude igual a 200 KV. As imagens foram obtidas com uma câmera CCD da marca GATAN. O feixe de elétrons pode ser colimado de tal maneira a incidir sobre uma área da amostra de magnitude da ordem de 50 nm. Cada elemento ao ser excitado emite comprimentos de onda que lhe são característicos. O espectro (EDS) resultante é ferramenta importante na avaliação da composição local da amostra.