

5 Resultados e discussão

5.1 Síntese do óxido Al_2MnO_4

A satisfatória obtenção de uma atmosfera redutora pôde ser comprovada mediante a síntese da fase manganosita (MnO) a partir da solução de nitrato de manganês. Neste caso, foi fundamental evacuar a atmosfera do tubo. Os tubos foram selados empregando-se um maçarico que permite a reação entre correntes gasosas de O_2 e H_2 . Como a reação produz água, esta somada à umidade natural do ambiente constitui fonte de oxigênio, capaz de re-oxidar o manganês. Aplicando-se vácuo a manganosita pôde ser sintetizada a 700°C no intervalo de tempo de uma semana. O difratograma obtido pode ser contemplado na figura abaixo.

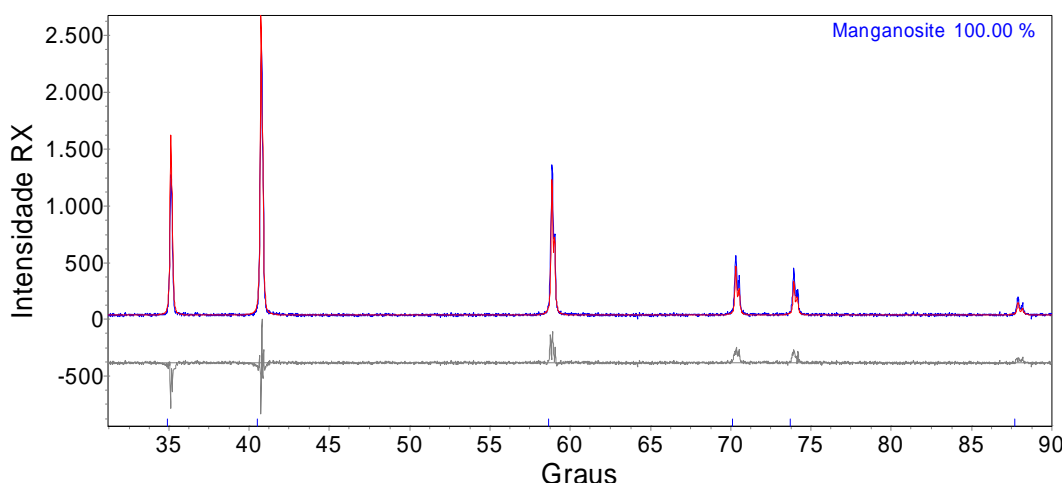


Fig. 33 Manganosita sintetizada a 700°C durante uma semana

O MnO sintetizado apresenta estrutura CFC com parâmetro de rede igual a 0.445 nm . Este valor concorda quantitativamente com o publicado na literatura (0.444 nm) [44]. O método de Rietveld fornece ainda um valor para o tamanho médio dos cristalitos presentes. No caso do difratograma da Fig. (33) estes apresentam um tamanho médio igual a 201 nm .

Amostras do óxido duplo Al_2MnO_4 foram produzidas durante aproximadamente quatro dias, fixando-se a temperatura em 1000°C . Os difratogramas característicos das amostras sintetizadas podem ser contemplados nas Fig. (34) a (39), acusam a presença de uma única fase cristalina, e apresentam natureza idêntica à evidenciada pelo sinal medido por Saadt [5]. A superior resolução (intensidade) dos difratogramas obtidos no presente trabalho permite identificar picos menos expressivos característicos dos cristais de Al_2MnO_4 . Adicionalmente, Saadt [5] reconheceu a presença de significativo resíduo de

Al_2O_3 . A rota utilizada para a síntese no presente trabalho permite, desta forma, um melhor controle da composição do produto final.

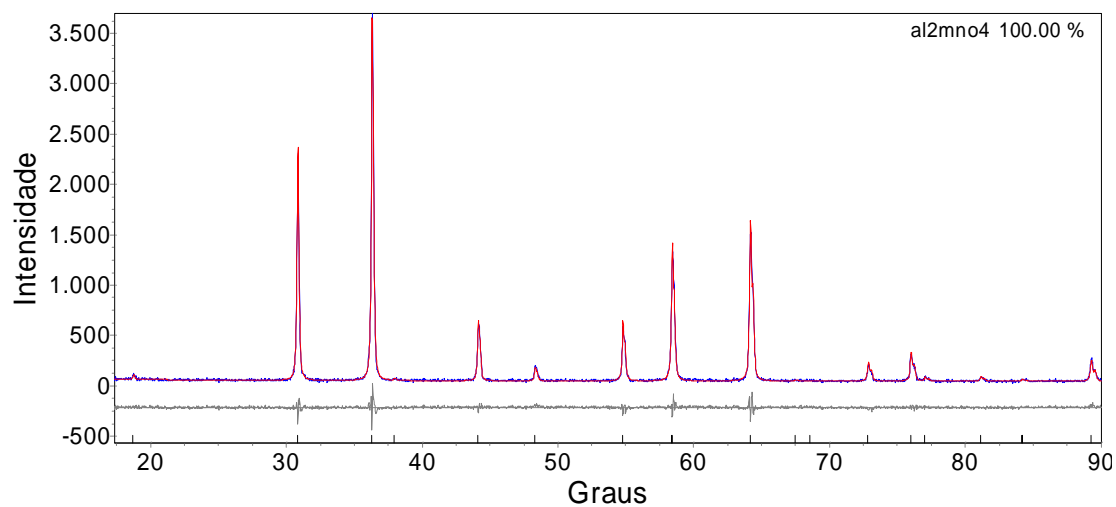


Fig. 34 Difratoograma da amostra Almn9-1

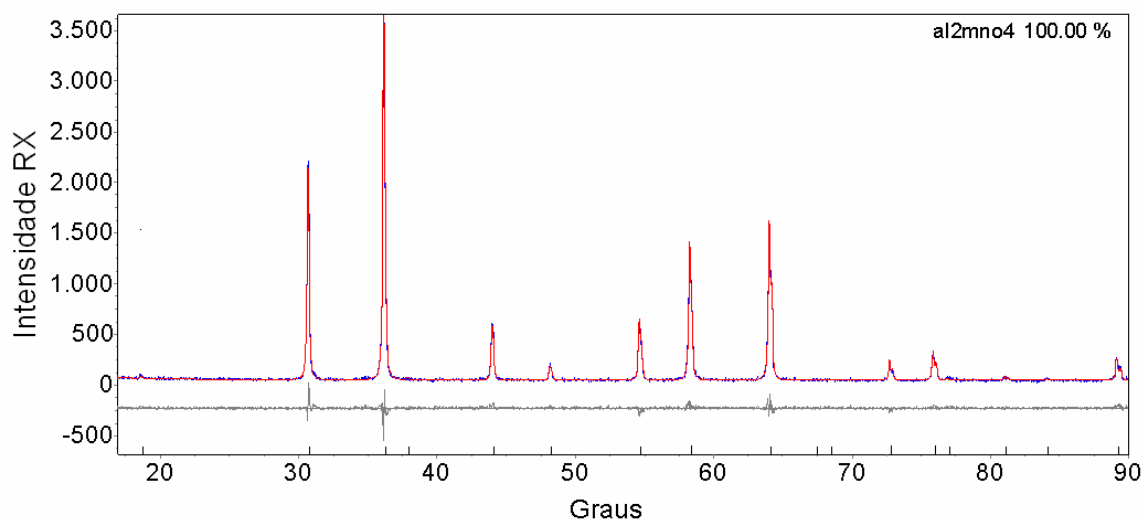


Fig. 35 Difratoograma da amostra Almn9-2

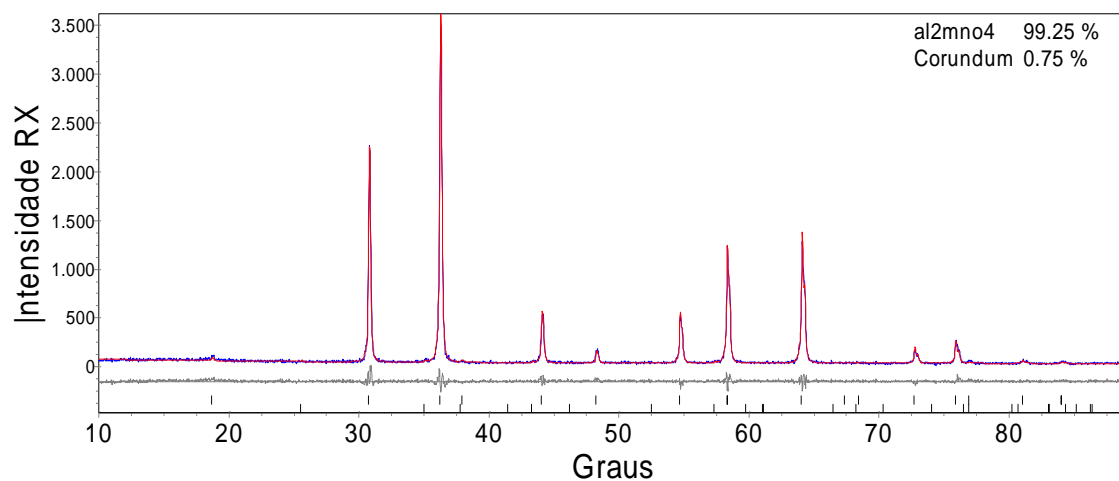


Fig. 36 Difratoograma da amostra Almn9-3

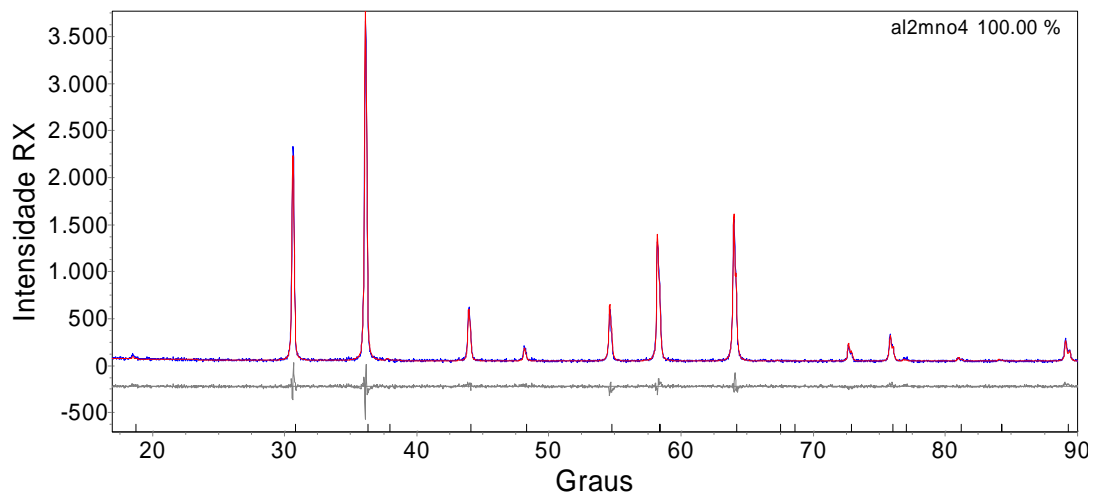


Fig. 37 Difratoograma da amostra Almn9-4

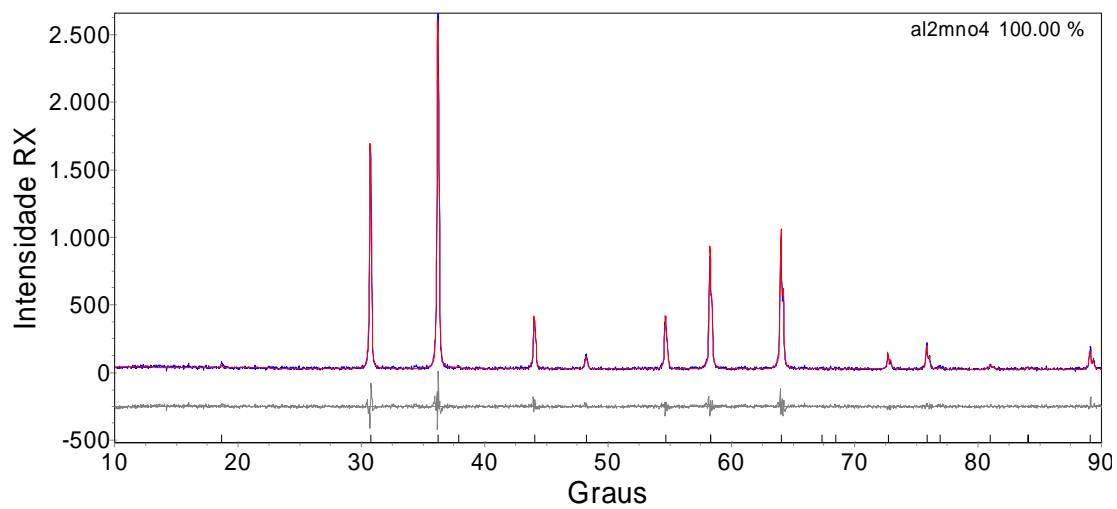


Fig. 38 Difratoograma da amostra Almnf-2

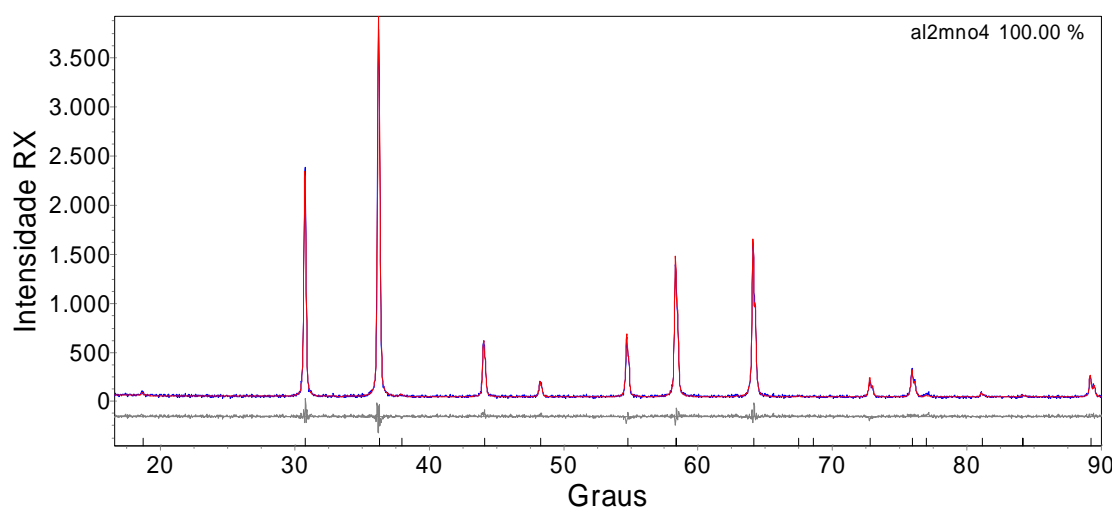


Fig. 39 Difratoograma da amostra Almn9-5

O tamanho médio de cristalito e o parâmetro de rede determinados para cada uma das amostras foram inseridos na tabela (7).

Tab. 7 Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras de Al_2MnO_4

Amostra	a (10^{-10} m)	Tamanho médio de cristalito (nm)
Almn9-1	8.207	117
Almn9-2	8.205	124
Almn9-4	8.202	137
Almn9-5	8.207	137
Almnf-2	8.216	177
Almn9-3	8.217	120

O parâmetro de rede do Al_2MnO_4 produzido pelo presente método apresenta um valor médio de magnitude igual a 0.8209 nm, em concordância com valores reportados na literatura (0.8211 nm) [5], e com o valor contido do banco de dados JCPDS (29-0880) de magnitude igual a 0.8204 nm

De maneira a conhecer a microestrutura do material produzido optou-se por analisar a amostra Almn9-5 no MET. As micrografias apresentadas nas figuras (40) a (44) indicam a existência de partículas cristalinas de morfologias e tamanhos diversos. As dimensões dos cristais variam em sua maioria entre 80 nm e 200 nm, com algumas exceções, como é o caso do cristal evidenciado no centro da Fig. (43). Esta informação é consistente com os valores médios fornecido pelo método de Rietvelt (ver tabela 7).

A transformada de Fourier da informação contida na Fig. (42) permite determinar a distância entre os planos atômicos observados. Encontrou-se um valor igual a 0.488 nm,

que, considerando-se o erro envolvido (± 0.02 nm), é perfeitamente consistente com o reportado para a família de planos (111) (0.473 nm), valor este extraído do banco de dados JCPDS (29-0880).

A análise do espectro de EDS em diferentes regiões evidenciou a presença exclusiva dos elementos Al, Mn e O (Fig. 45). Os picos referentes ao cobre são provenientes da rede utilizada como suporte para as partículas expostas ao feixe de elétrons.

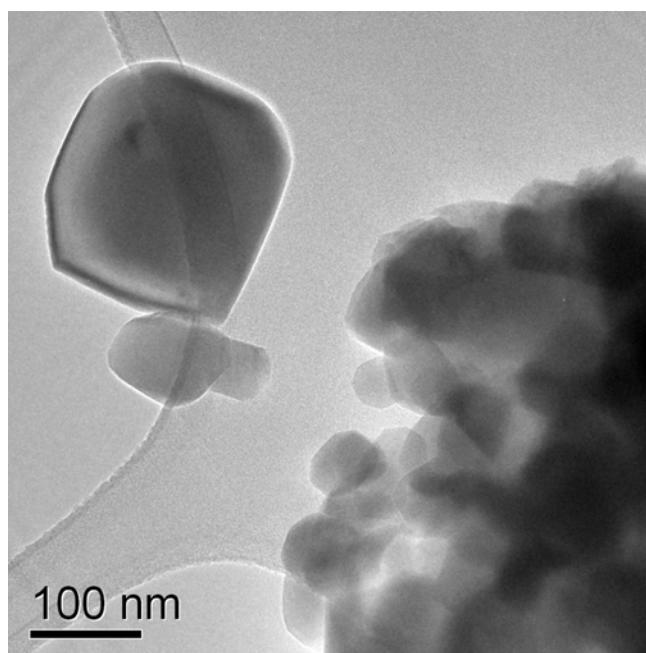


Fig. 40 Micrografia evidenciando partícula de Al_2MnO_4 de 200 nm

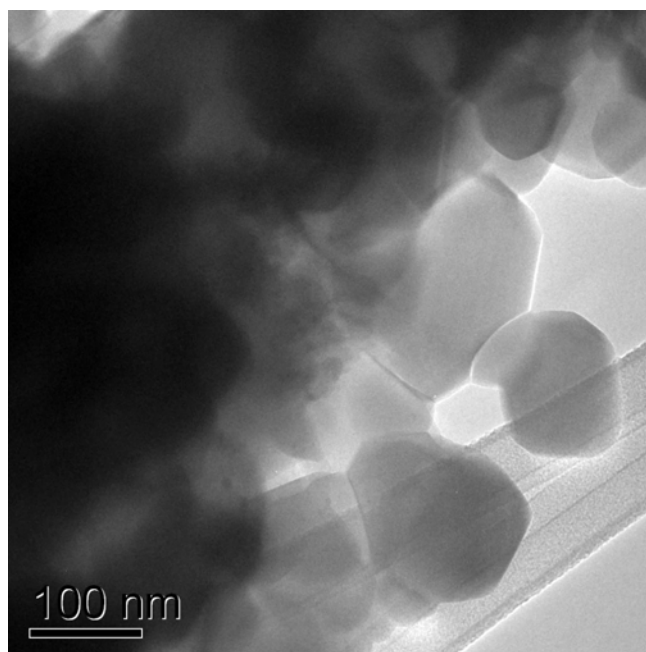


Fig. 41 Partículas de Al_2MnO_4 com tamanho médio da ordem de 100 nm

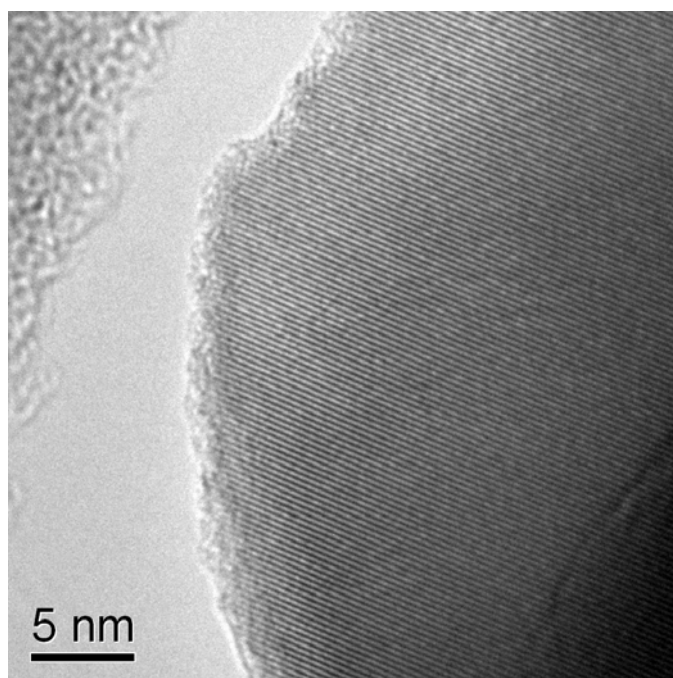


Fig. 42 Alta resolução indicando planos atômicos em um cristal de Al_2MnO_4

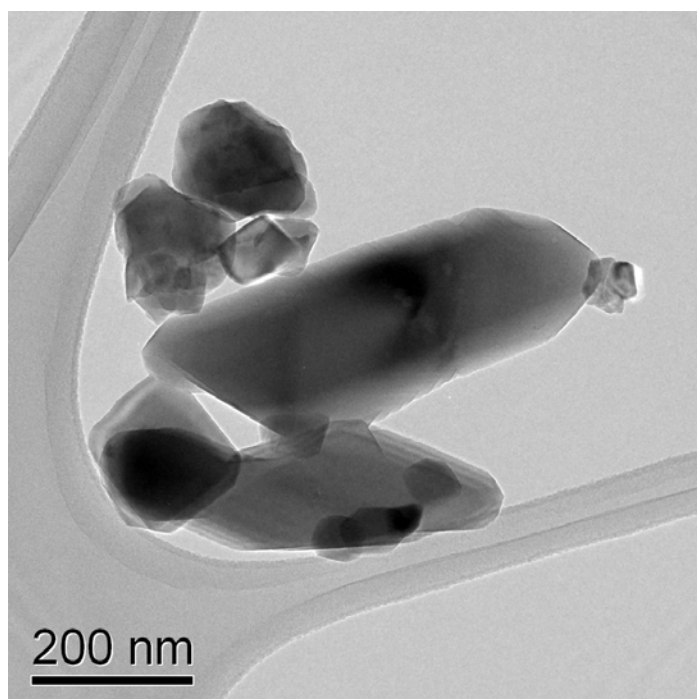


Fig. 43 Partículas de Al_2MnO_4 de diversas morfologias

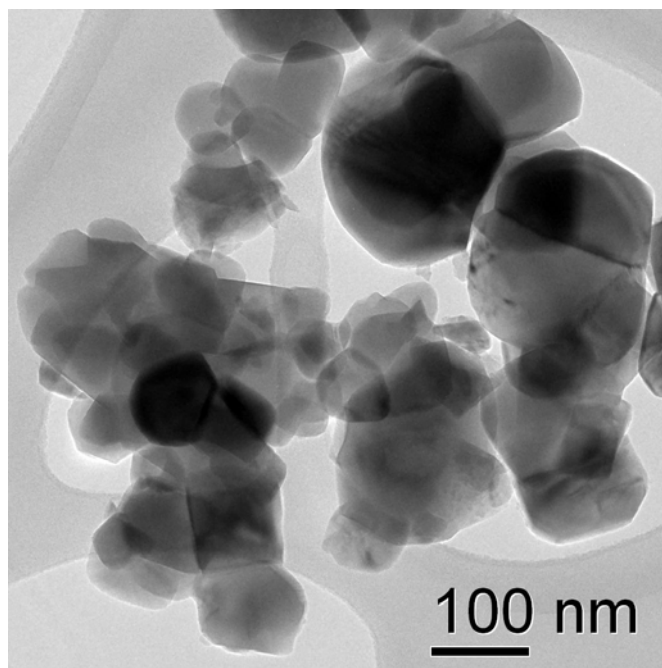


Fig. 44 Aglomerado de cristais de Al_2MnO_4

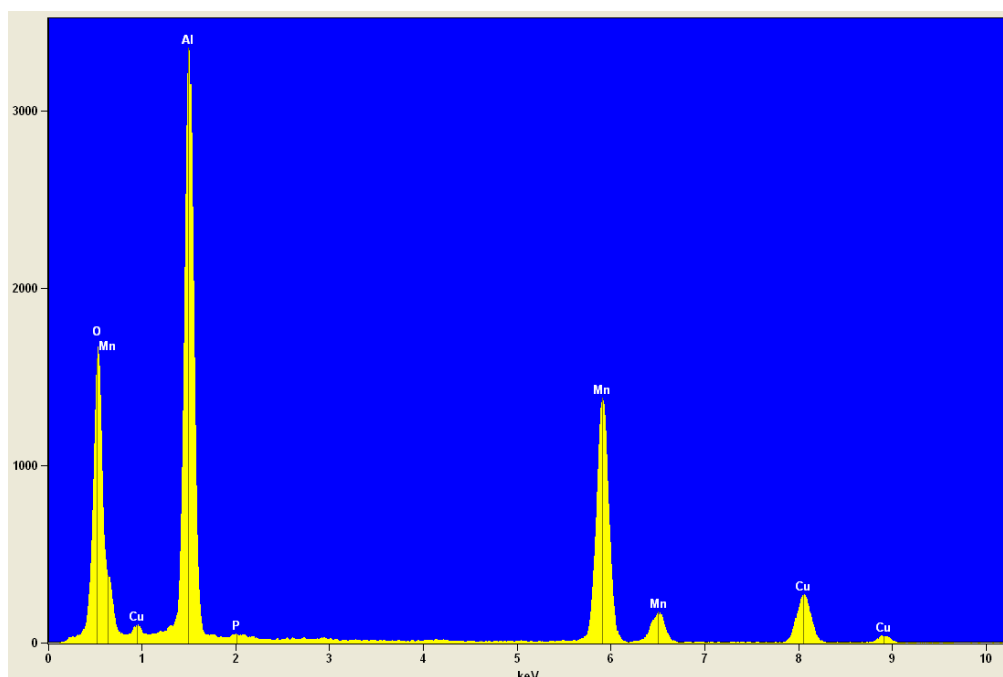


Fig. 45 EDS de uma partícula de Al_2MnO_4

5.2 Dados de C_p acima de 298 K

Ao todo, sessenta pontos experimentais independentes de C_p molar do óxido Al_2MnO_4 foram obtidos na faixa entre 70°C e 600°C . Os dados foram agrupados em conjuntos contendo dez valores. Para cada grupo valores médios são calculados. A melhor

estimativa para o C_p em uma dada temperatura consiste na media aritmética dos valores médios computados em cada grupo. Os valores de C_p obtidos no presente trabalho (Fig. 46) foram confrontados com a combinação linear dos modelos propostos por Knacke et al. [13] para as capacidades térmicas dos óxidos elementares (Al_2O_3 e MnO), e com valores calculados com o Thermocalc através do banco de dados SSUB3.

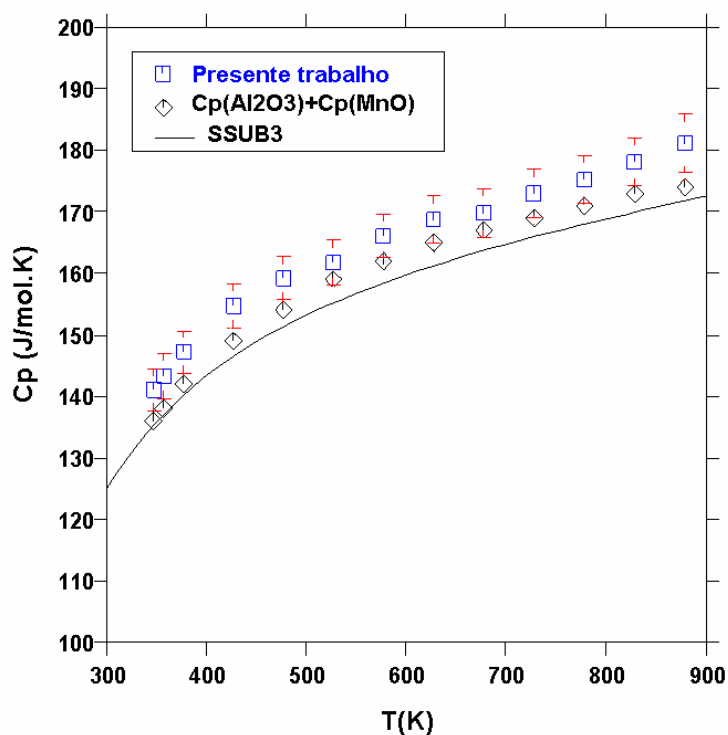


Fig. 46 Valores de C_p molar do óxido Al_2MnO_4 na faixa entre 323 K e 873 K

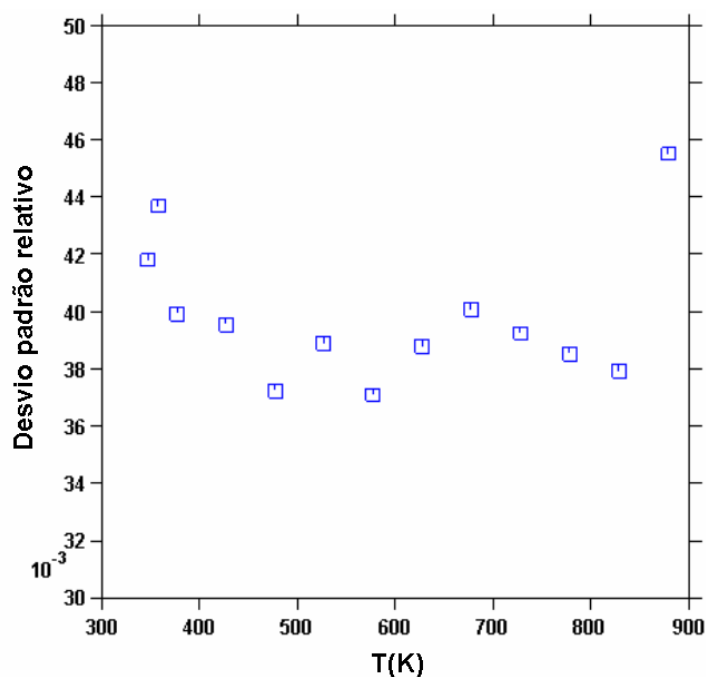


Fig. 47 Reprodutibilidade das medidas de C_p do óxido Al_2MnO_4

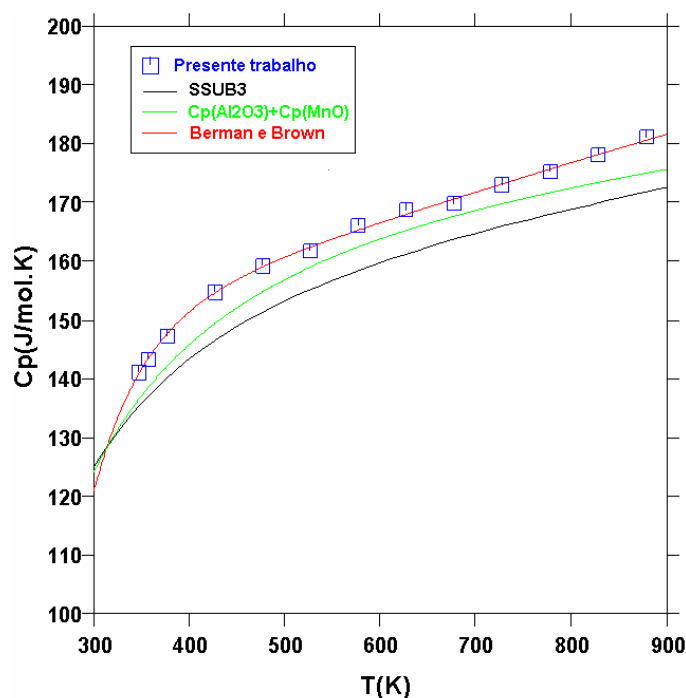


Fig. 48. Ajuste dos dados de C_p molar do óxido Al_2MnO_4

Os dados experimentais apresentam desvios apreciáveis em relação aos valores calculados com os mencionados modelos, como é ilustrado pelo gráfico da Fig. (46). O modelo de Berman e Brown [35] (Eq. 47) permite uma descrição quantitativa dos valores de C_p para toda a faixa de temperaturas (Fig. 48). Os parâmetros estimados foram incluídos na tabela (8).

Tab. 8 Parâmetros ajustados com dados de C_p do óxido Al_2MnO_4

k_0	$k_1 \cdot 10^{-2}$	$k_2 \cdot 10^{-5}$	$k_3 \cdot 10^{-7}$
332.564	53.5853	291.43	-610.246

Convém observar que a 300 K, a concordância dos dados obtidos e os valores calculados com a combinação linear dos modelos extraídos de Knacke et al. [13] é bastante satisfatória. Elevando-se a temperatura, no entanto, a discrepância aumenta. O mesmo se aplica no caso do modelo contido no banco SSUB3; neste caso, as discrepâncias são ainda maiores.

De forma equivalente ao SiO_2 , a reprodutibilidade alcançada se apresenta bastante satisfatória, sendo o desvio padrão relativo médio igual ou inferior a 5% (Fig. 47). O máximo desvio padrão observado no caso dos experimentos com quartzo-alfa (Fig. 26) se mostra mais elevado em comparação ao máximo desvio encontrado nos experimentos

com o óxido Al_2MnO_4 . Este fato deve estar relacionado ao número maior de pontos considerado em cada temperatura no caso dos dados obtidos para o óxido duplo.

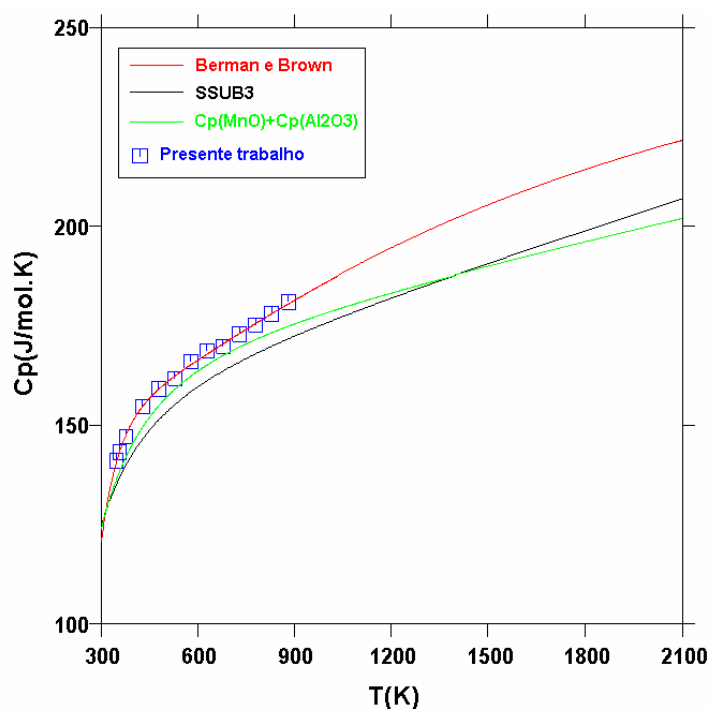


Fig. 49 Extrapolação para temperaturas elevadas

Visando a extrapolação do modelo ajustado até a temperatura de fusão congruente do óxido em questão, calculou-se o C_p na faixa entre 298 e 2100 K. Percebe-se (Fig. 49) que o modelo de Berman e Brown [35] propõe um comportamento monotônico em toda a faixa de temperaturas. Os desvios em relação ao modelo do SSUB3 e à combinação linear dos modelos de Knacke et al. [13] se tornam progressivamente mais expressivos à medida que a temperatura aumenta.

5.3

Dados de C_p abaixo de 298 K

Medidas de C_p da amostra Almn9-1 revelaram a presença de duas anomalias, um pico torno de 30 K, e outro em torno de 6 K (Fig. 50, 51 e 52). Os pontos em vermelho foram obtidos no aquecimento e os pontos azuis no resfriamento. Ambos os conjuntos de dados foram obtidos na ausência de campo magnético. Convém observar a considerável histerese térmica, que se manifesta na faixa entre 4 e 10 K; os valores de C_p no aquecimento são inicialmente bem inferiores aos valores de C_p obtidos durante o resfriamento.

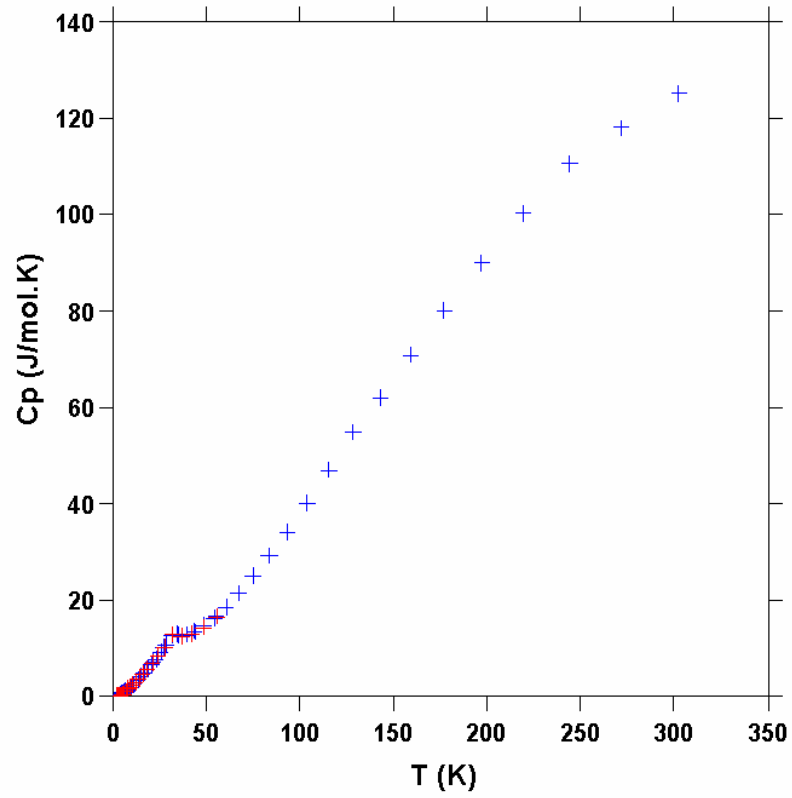


Fig. 50 C_p molar da amostra Almn9-1 na faixa entre 2 e 300 K

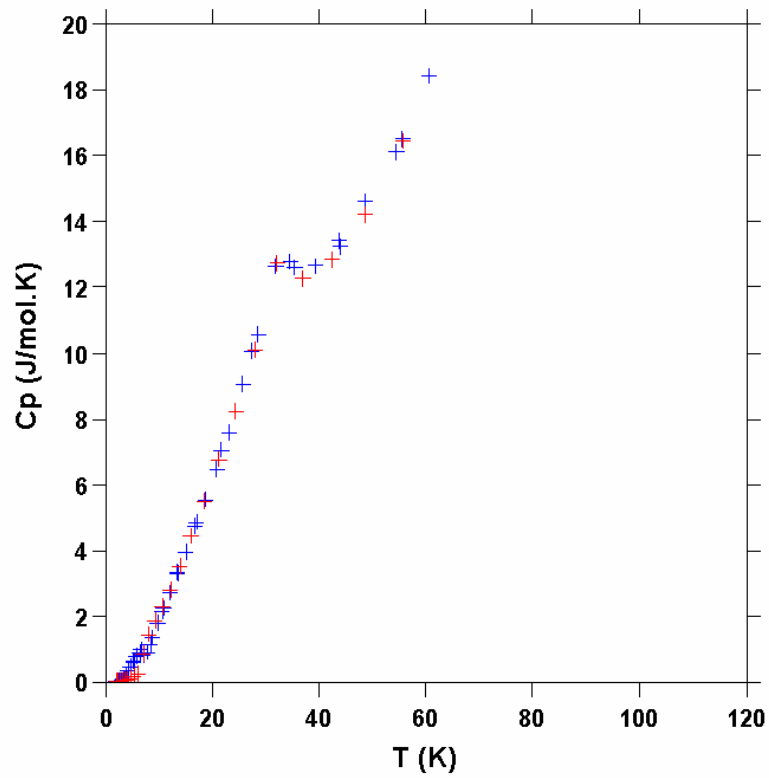


Fig. 51 Anomalia térmica em torno de 33 K

Semelhante efeito de histerese já foi observado antes nos dados de C_p do espinélio Fe_2MnO_4 [45]. Neste caso, os cristalitos apresentavam um tamanho médio de 9 nm. Balaji et al. [45] empregaram o mesmo método utilizado na presente investigação, mas não observaram nenhum pico nos dados de C_p ; considerável histerese foi, porém, detectada na faixa entre 2 e 17 K. Medidas de magnetização como função da temperatura evidenciaram dois picos, um em torno de 21 K e outro em torno de 35 K. O primeiro foi atribuído ao bloqueamento superparamagnético dos momentos das partículas, enquanto o segundo foi explicado através do congelamento de spins na superfície das partículas (spin glass transition).

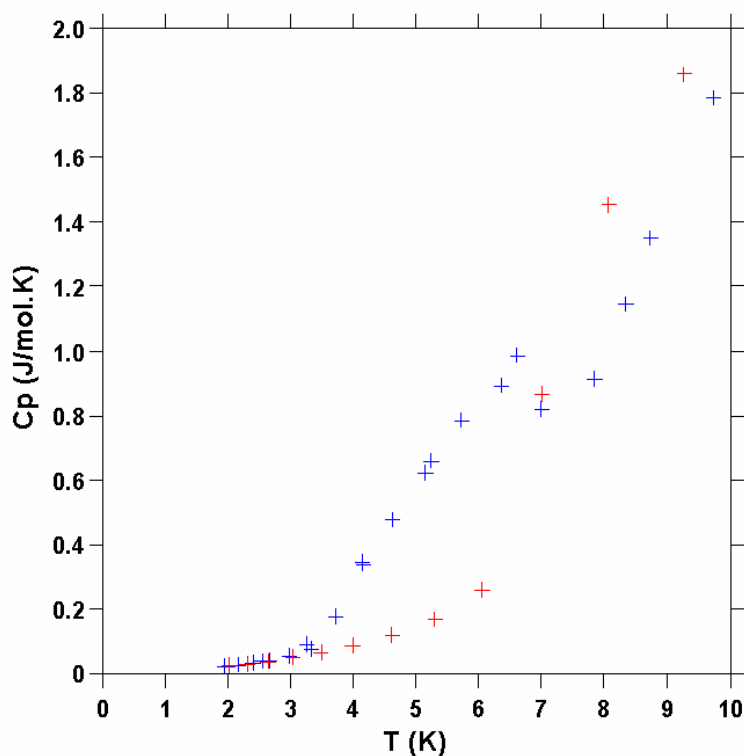


Fig. 52 Anomalia em torno de 6 K e evidência de histerese térmica

Pela necessidade de se subtrair o sinal obtido no experimento onde apenas a graxa de vácuo se encontra presente (adenda), se alguma anomalia térmica ocorrer no C_p deste material, a mesma será transmitida aos dados. A graxa utilizada (Apiezon – N) apresenta um comportamento térmico completamente livre deste tipo de fenômeno (Fig. 53). Desta forma, os efeitos observados nos dados de C_p com a amostra Almn9-1 são de fato reais, e inerentes à natureza do material estudado. Picos análogos foram observados recentemente em espinélio de níquel e cobalto [46]. As transições, ainda de causa desconhecida, ocorrem em temperaturas inferiores à observada no presente trabalho, sendo igual a 7.5 K para o espinélio Al_2NiO_4 e igual a 9 K no caso do Al_2CoO_4 .

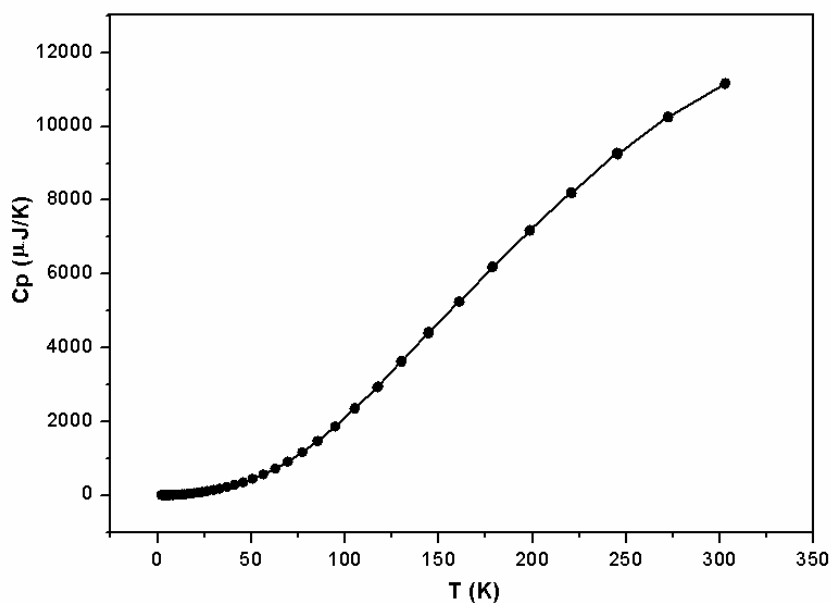


Fig. 53 Capacidade térmica da adenda com graxa Apiezon – N

Plotando-se a função C_p/T na faixa entre 2 e 5.3 K como função de T^2 (dados obtidos durante o aquecimento), percebe-se que o comportamento pode ser descrito por uma função linear, que não passa pela origem (Fig. 54).

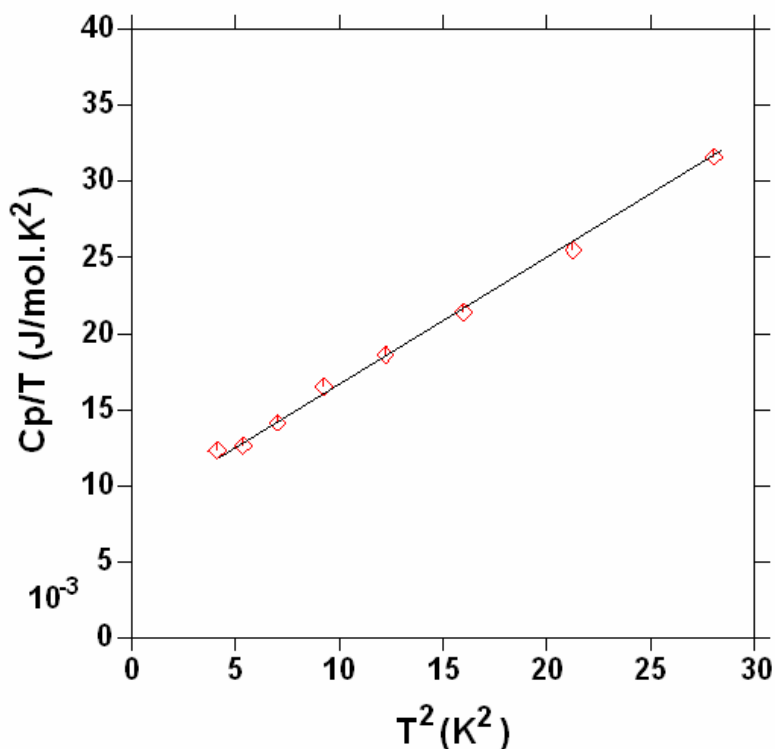


Fig. 54. C_p/T vs. T^2 para a amostra Almn9-1

Empregando-se a Eq. (31), pode-se então determinar o valor do parâmetro de Sommerfeld, que se mostra igual a 8.663 mJ/mol.K². Este parâmetro serve de indicativo

para a existência de uma contribuição para o C_p decorrente da presença de transportadores de carga (elétrons e ou buracos). O parâmetro β apresentou um valor igual a 0.809 mJ/mol.K^4 , e possui a mesma ordem de grandeza do valor obtido por Balaji et al. [45] (0.14 mJ/mol.K^4) para o óxido Fe_2MnO_4 . O valor da temperatura de Debye determinada por Balaji et al. [45] apresentou um valor igual a 460 K , inferior ao obtido no ajuste do presente trabalho. No entanto, convém observar que Balaji et al [45] não ajustaram o comportamento de C_p até 300 K ; a temperatura de Debye é sensível à faixa de temperatura considerada no ajuste [18]. No caso do óxido Fe_2MnO_4 , Balaji et al. [45] afirmam que não haver contribuição eletrônica para o C_p em baixas temperaturas; os autores utilizam, no lugar do termo linear, um termo proporcional à temperatura elevado a $3/2$, que contempla a contribuição magnética.

Os dados de C_p em temperaturas elevadas foram descritos através da seguinte função matemática:

$$C_p = \alpha T \left(\beta + \varepsilon T + \delta T^2 \right)^2 \exp \left(\beta T + \varepsilon \frac{T}{2} + \delta \frac{T^2}{3} \right) + \gamma T + C_v^D \quad 68$$

O primeiro termo diz respeito à diferença entre C_p e C_v , o segundo, à componente eletrônica e o último termo consiste na contribuição da rede de fônons descrita pelo modelo de Debye (Eq. 18).

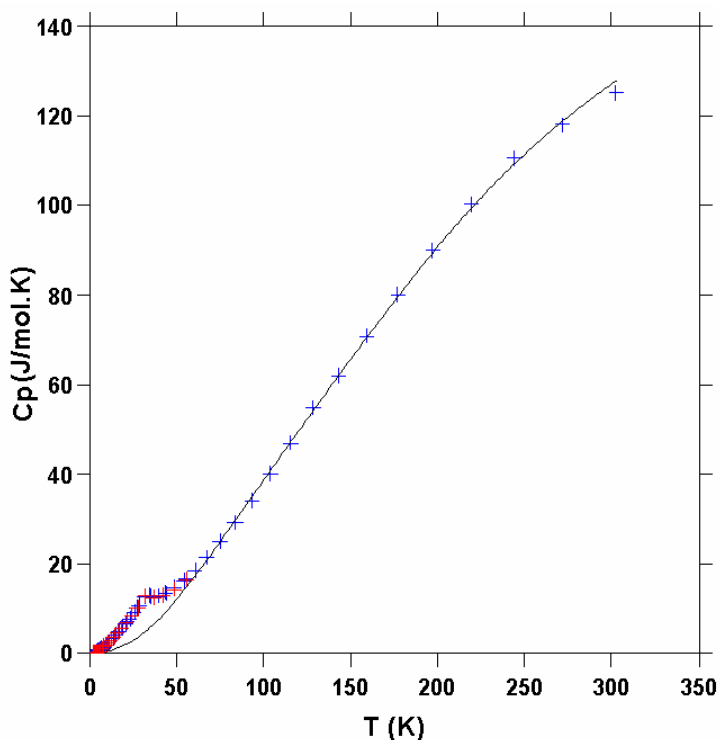


Figura 55. Ajuste da componente vibracional da amostra Almn9-1

Tab. 9 Parâmetros ajustados para a amostra Almn9-1

Parâmetro	Valor obtido
θ_D	808.783 K
α	1175.34 J/mol
β	$-2.229 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
ε	$-3.0993 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}$
δ	$1.0776 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3}$

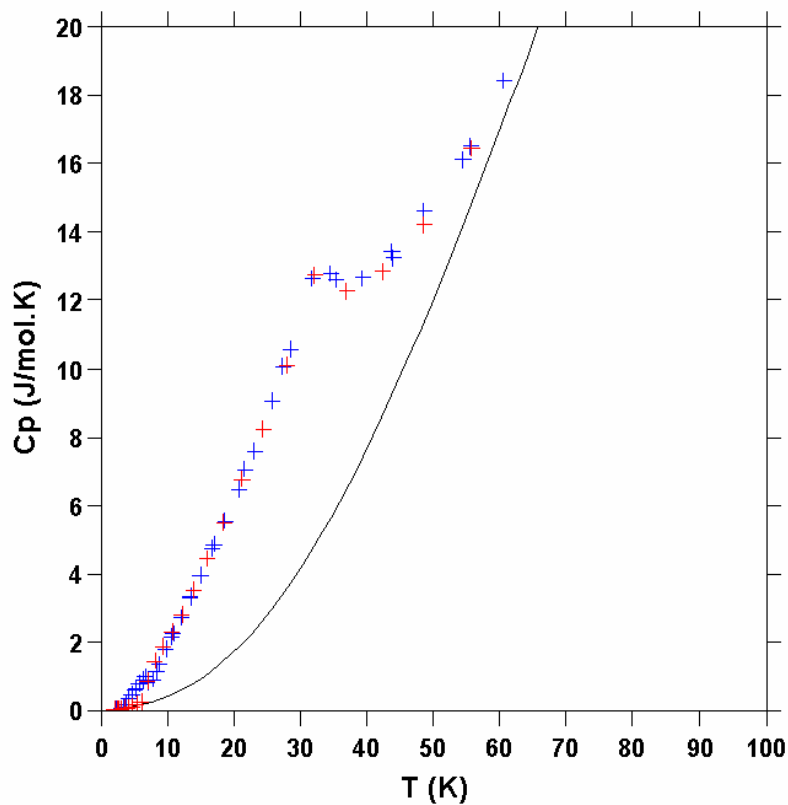


Figura 56. Ajuste vibracional da amostra Almn9-1 e anomalia em torno de 33 K

No presente trabalho, o ajuste foi feito desconsiderando-se dados na faixa entre 6 e 70 K, região na qual supostamente o comportamento térmico anômalo se faz presente. O modelo (68) permite a quantitativa descrição dos dados (Fig. 55, 56, 57). Os parâmetros estimados foram incluídos na tabela (9). No ajuste o parâmetro de Sommerfeld foi mantido constante. O ajuste foi realizado com um algoritmo de tipo Simplex [47], que varia localmente os parâmetros de interesse visando à minimização de uma função tipo mínimos quadrados.

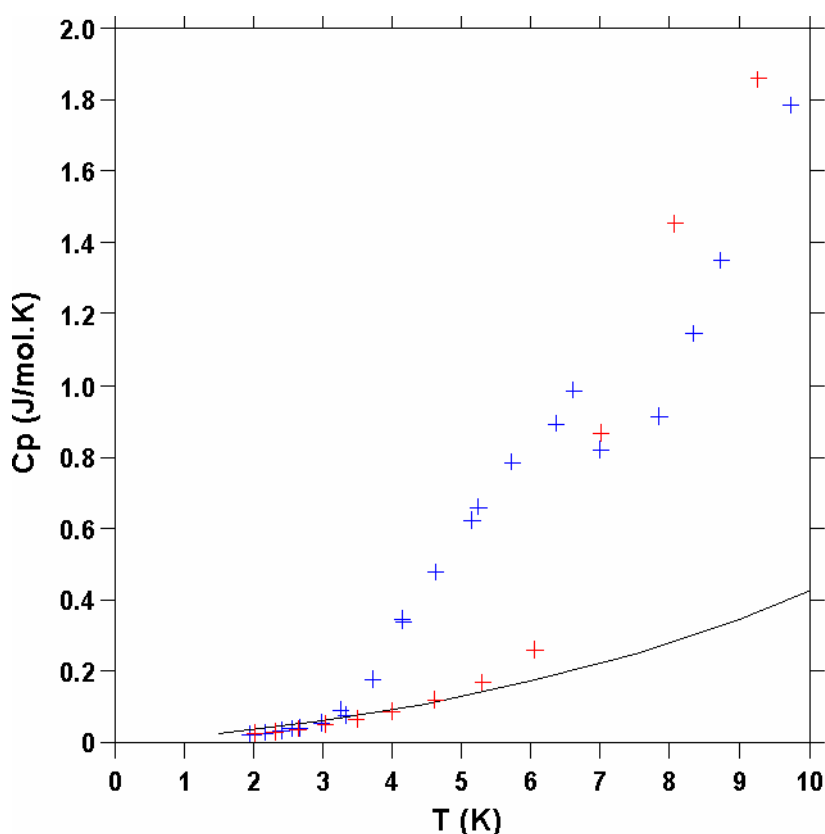


Figura 57. Ajuste vibracional da amostra Almn9-1 e anomalia em torno de 6 K

A contribuição anômala para o C_p da amostra Almn9-1 foi isolada subtraindo-se ponto a ponto os valores calculados com o modelo (68) dos valores medidos (Fig. 59). Dividindo-se os valores encontrados por T e integrando-se numericamente os dados resultantes mediante o emprego do software Origin 8.0, obteve-se um valor para a entropia associada à transformação responsável pela anomalia em questão, que possui magnitude igual a 8.19 J/mol.K.

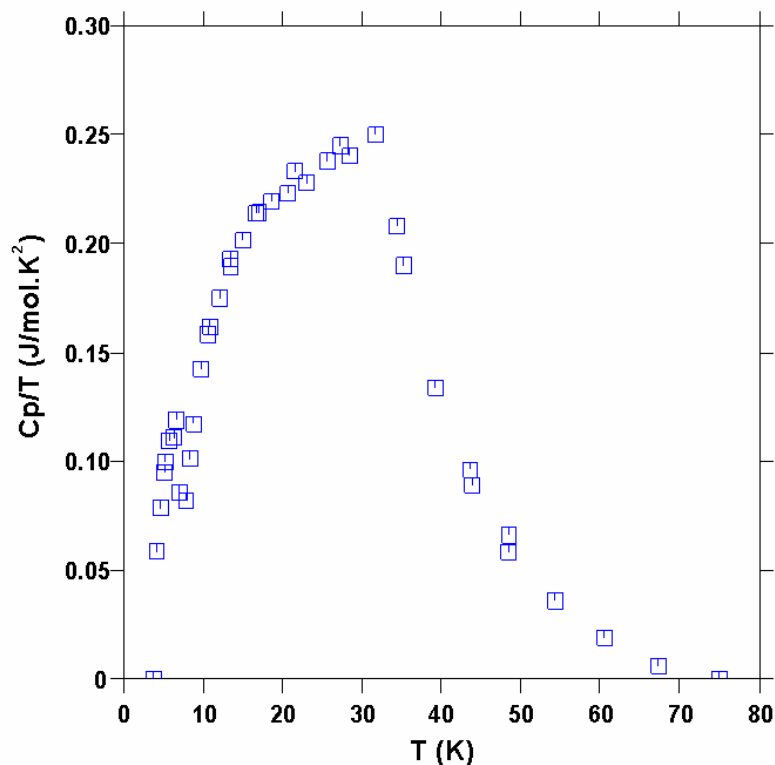


Figura 58. Anomalias térmicas para a amostra Almn9-1

Empregando-se o modelo (68) juntamente com a Eq. (59) obtém-se um valor para a entropia do óxido a 298.15 K igual a 109.15 J/mol.K. Este valor, somado à contribuição da anomalia observada nos dados (8.19 J/mol.K), resulta em uma entropia molar de magnitude igual a 117.34 J/mol.K. Seguindo o procedimento descrito no tópico (4.2), obteve-se um erro relativo associado à entropia computada de magnitude igual a 2.3%. Com 95% de confiabilidade estatística, tal erro resulta em um valor de entropia molar de magnitude igual a 117.34 ± 5.4 J/mol.K. Empregando-se o banco de dados SSUB3, obtém-se 103.76 J/mol.K. Kubashevski [12], por sua vez, apresenta um valor estimado para a mesma propriedade de magnitude igual a 105.44 ± 10.46 J/mol.K. O valor calculado para a entropia molar da amostra Almn9-1 se apresenta significativamente acima dos valores reportados. No entanto, convém observar que ao se desconsiderar a influência da anomalia térmica observada nos dados de C_p desta amostra o valor de entropia molar se mostra consistente com a estimativa da literatura [12]. A contribuição da referida anomalia é superior ao erro computado no presente trabalho, e, portanto, deve ser considerada como uma contribuição real para as funções termodinâmicas do óxido.

Medidas de C_p para a amostra Almn9-3 também evidenciaram a existência de uma anomalia térmica na mesma faixa de temperatura observada no caso da amostra Almn9-1 (Fig. 59 e 60). No entanto, na faixa entre 0 e 8 K, o comportamento das duas amostras é

consideravelmente distinto, uma vez que os dados da amostra Almn9-3 não indicam a presença de uma segunda transição (Fig. 61).

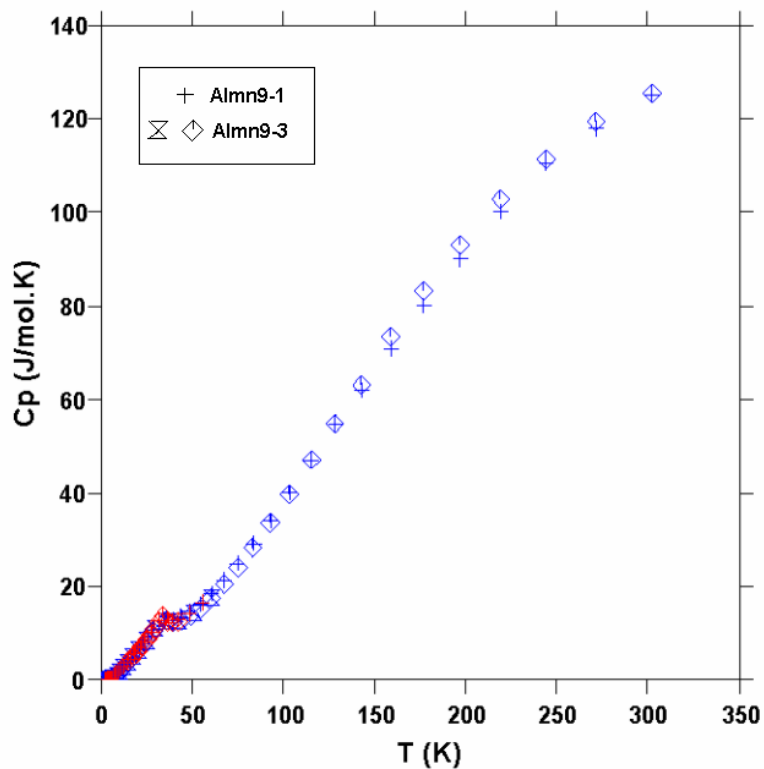


Fig. 59 C_p molar das amostras Almn9-3 e Almn9-1

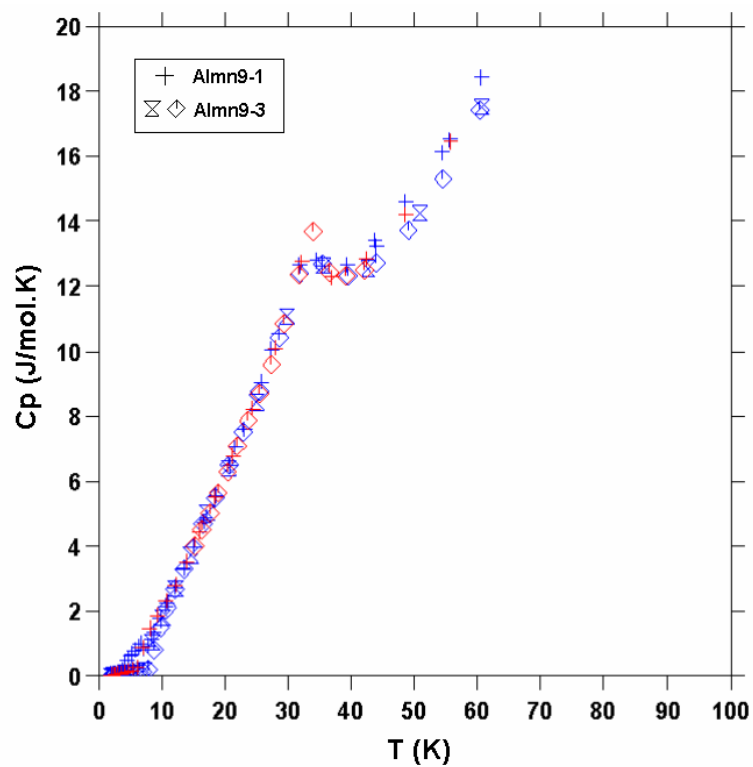


Fig. 60 Anomalia térmica em torno de 33 K para as amostras Almn9-1 e Almn9-3

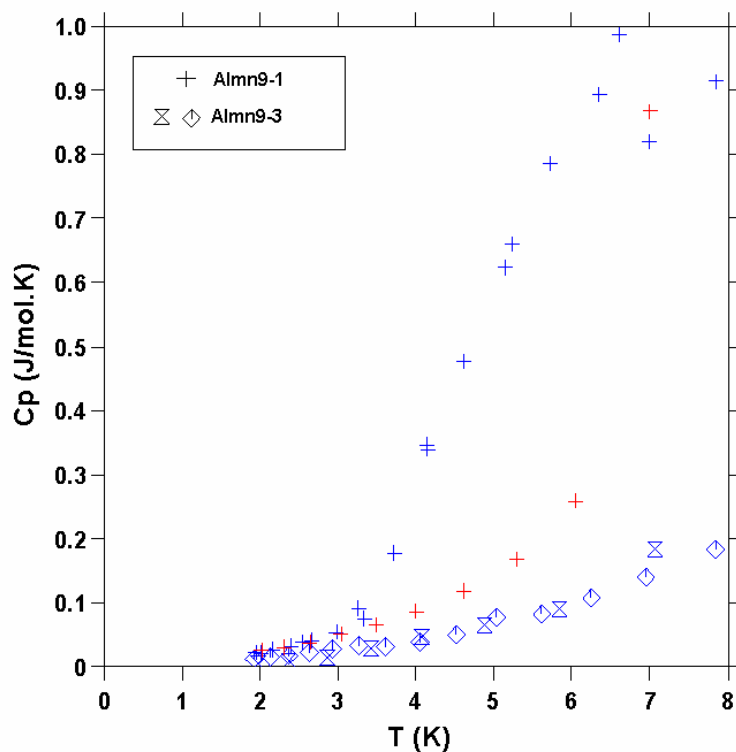


Fig. 61 C_p molar na faixa entre 0 e 8 K para as amostras Almn9-1 e Almn9-3

Plotando-se C_p/T como função da T^2 nessa faixa de temperaturas observa-se novamente um comportamento linear (Fig. 62).

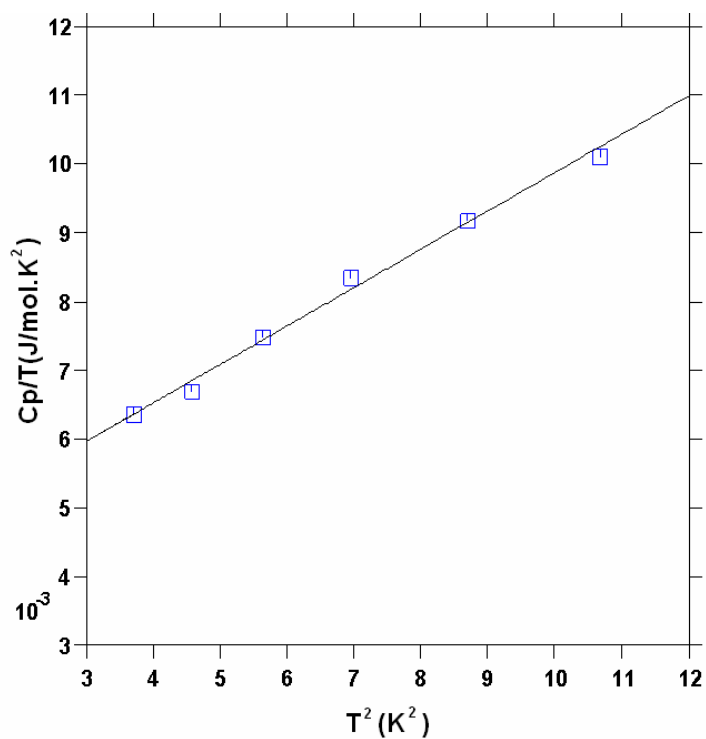


Fig. 62 C_p/T vs. T^2 para a amostra Almn9-3

O parâmetro de Sommerfeld da amostra Almn9-3 (4.298 mJ/mol.K^2) apresenta um valor ligeiramente inferior em relação à amostra Almn9-1, indicando uma contribuição eletrônica menos significativa. O parâmetro beta também apresenta um valor distinto (0.558 mJ/mol.K^4), porém, como no caso do parâmetro eletrônico, de mesma ordem de grandeza do valor encontrado para amostra Almn9-1. Como o tamanho médio de cristalito determinado para as amostras Almn9-3 e Almn9-1 é praticamente o mesmo (Tab. 6), conclui-se que a significativa distinção entre os dados em baixas temperaturas (Fig. 61) deve estar relacionada com a concentração de defeitos em cada uma delas.

A estrutura cristalina da fase espinélio apresenta simetria cúbica, e é constituída por três subredes. A primeira é composta por ânions O^{2-} , que define duas outras sub-redes, uma constituída por interstícios tetraédricos, e outra formada por interstícios octaédricos [48]. Os cátions de valência igual a +3 ocupam posições tetraédricas, ao passo que os cátions de valência +2 ocupam posições de coordenação octaédrica (Fig. 63). Uma proposta plausível para a estrutura de defeitos no espinélio Al_2MnO_4 consiste na oxidação parcial do manganês do estado +2 para o estado +3, pois todas as amostras foram armazenadas em contato com a atmosfera. Neste caso, vacâncias catiônicas devem ser geradas para que o princípio da eletroneutralidade seja satisfeito, por exemplo, a produção de vacâncias na sub-rede do Mn^{+2} (Eq. 69). Durante a etapa de síntese em presença de água, cátions de manganês +3 podem difundir para a sub-rede do alumínio. Neste caso não há necessidade de se realizar a compensação de cargas.

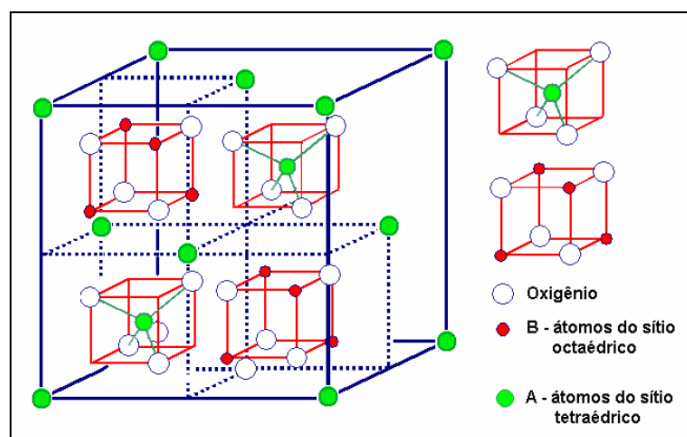
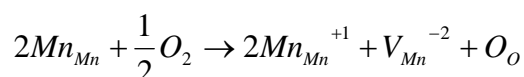


Fig. 63 Estrutura cristalina da fase espinélio [48]



69

A concentração de defeitos pode afetar consideravelmente a natureza de determinadas transições eletrônicas em materiais cerâmicos, como foi observado por

Tashibana et al. [32] para o óxido LiMn_2O_4 . Em particular a presente proposta determina que a pressão parcial de O_2 irá controlar a concentração de manganês +3 e de vacâncias.

$$K = \frac{(a_{\text{Mn}^{+3}})^2 a_{v_a}}{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

70

Admitindo-se que a reação (69) apresente significativa força motriz termodinâmica à temperatura ambiente, o armazenamento das amostras ao ar determinaria a introdução de cátions Mn^{+3} na sub-rede do manganês, e este valor seria então função do tempo de armazenamento. Por sua vez, a concentração de Mn^{+3} presente na sub-rede do alumínio deve depender unicamente da pressão parcial de oxigênio estabelecida interior do tubo de quartzo durante a síntese.

O procedimento utilizado no ajuste da componente vibracional do C_p da amostra Almn9-3 foi idêntico ao empregado no ajuste da amostra Almn9-1. Novamente, o modelo (68) permite a descrição quantitativa dos dados (Fig. 64, 65, 66). Os parâmetros estimados foram incluídos na tabela (10). Percebe-se que os parâmetros estimados apresentam magnitude muito semelhante aos determinados para a amostra Almn9-1, indicando que as amostras são constituídas pelo mesmo material, fato este consistente com os resultados de difração de raios-X (Fig. 34 e 36).

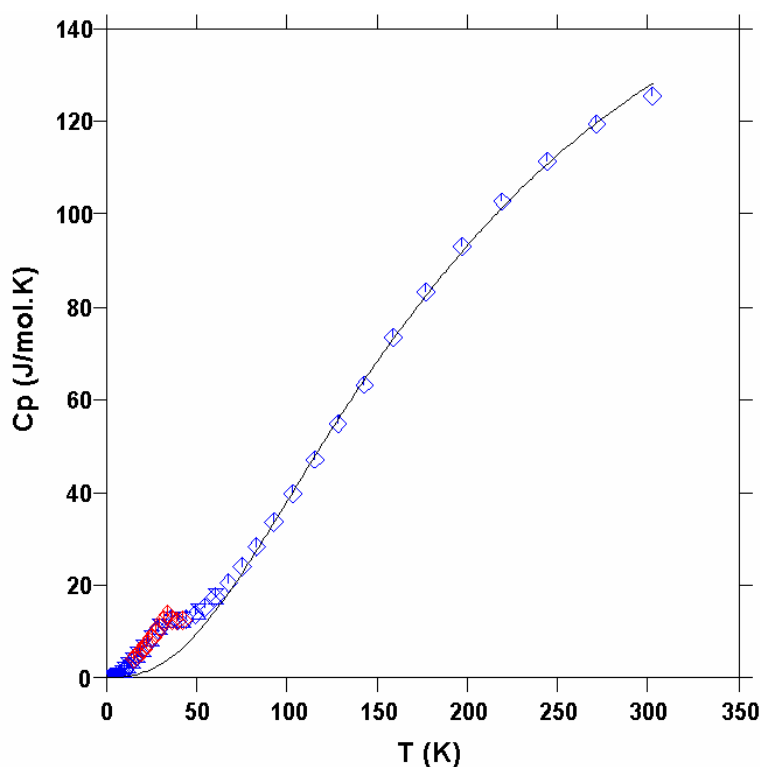


Fig. 64 Ajuste da componente vibracional da amostra Almn9-3

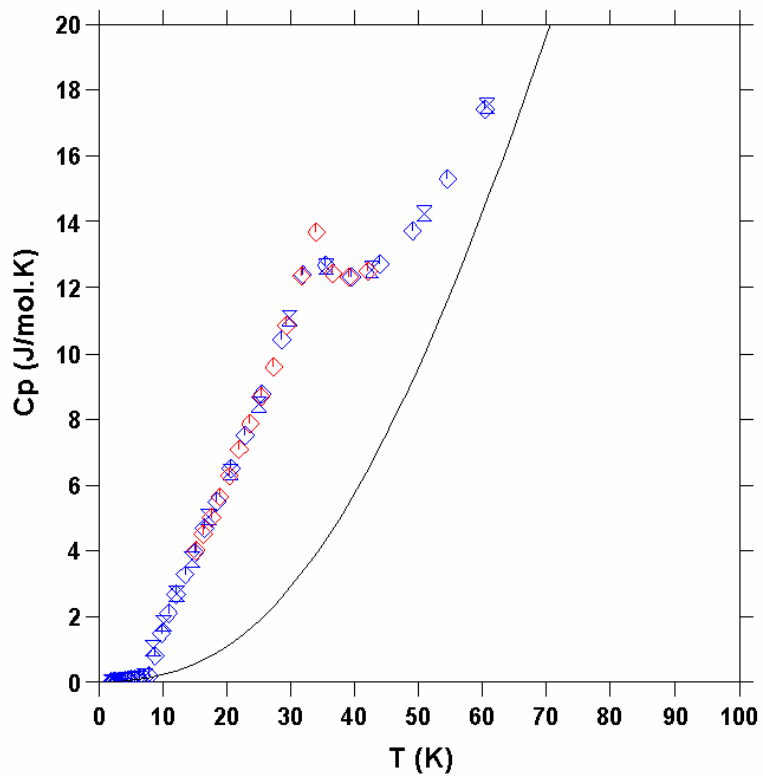


Fig. 65 Ajuste vibracional da amostra Almn9-3 e anomalia em torno de 30 K

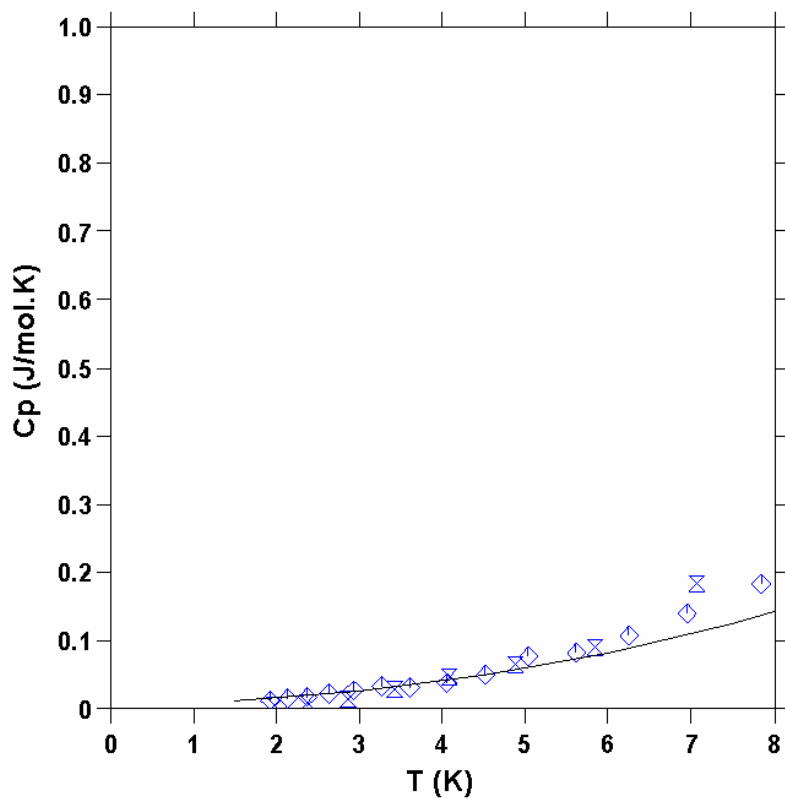


Fig. 66 Ajuste vibracional da amostra Almn9-3 entre 0 e 8 K

Tab. 10 Parâmetros vibracionais para a amostra Almn9-3

Parâmetro	Valor obtido
θ_D	790.647 K
α	1138.26 J/mol
β	$-1.152 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
ε	$-2.6490 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}$
δ	$0.8731 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3}$

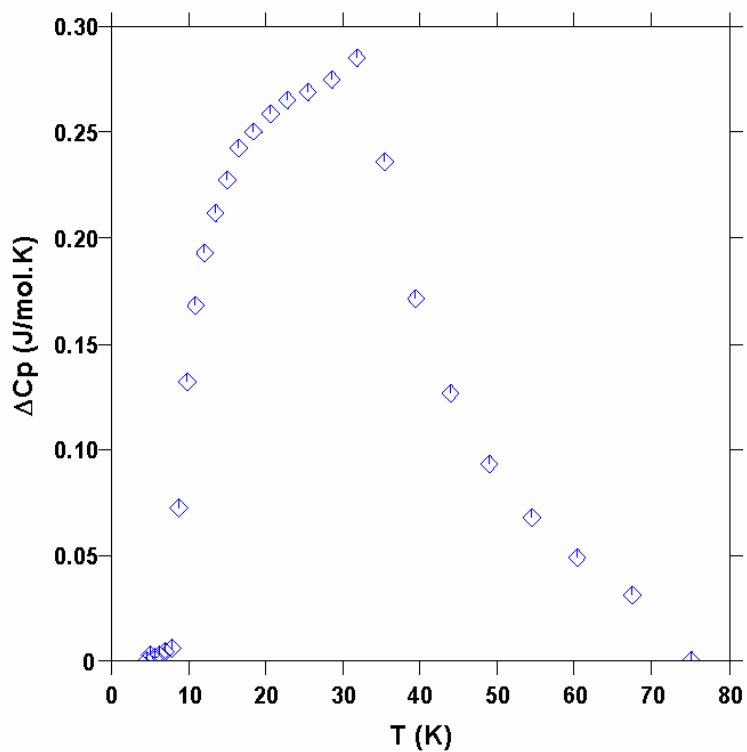


Fig. 67 Anomalia térmica observada para a amostra Almn9-3

A integral da componente vibracional fornece um valor de entropia molar igual a 107.74 J/mol.K. Subtraindo-se a componente vibracional, obtém-se o pico da Fig. (67), cuja integral apresenta magnitude igual a 9.41 J/mol.K, resultando em uma entropia molar a 298 K igual a 117.15 J/mol.K. Flutuações nos erros fornecidos pelo software que controla o experimento impediram a implementação da equação (61). Por este motivo, assumiu-se um erro equivalente ao obtido no experimento com a amostra Almn9-1; em ambos os experimentos amostras sinterizadas foram empregadas, utilizando-se também a mesma graxa de vácuo. Com 95% de confiabilidade estatística, isso resulta em um valor de entropia molar igual a 117.15 ± 5.4 J/mol.K. Este valor é perfeitamente consistente com o valor obtido para a amostra Almn9-1, o que mais uma vez reforça a afirmativa de que as amostras Almn9-1 e Almn9-3 apresentam a mesma natureza.

Outro experimento foi realizado a amostra Almn9-3, com e sem campo magnético, amostras Almn9-3-2-N e Almn9-3-2-C, respectivamente. O campo aplicado apresentou magnitude igual a 5 T. Observa-se que o campo apresenta um efeito, porém pouco significativo, sobre o comportamento térmico na região em torno da transição de interesse (Fig. 68 e 69). Levando-se em consideração a significativa magnitude do campo aplicado, pode-se dizer que a transição em questão deve apresentar natureza predominantemente eletrônica.

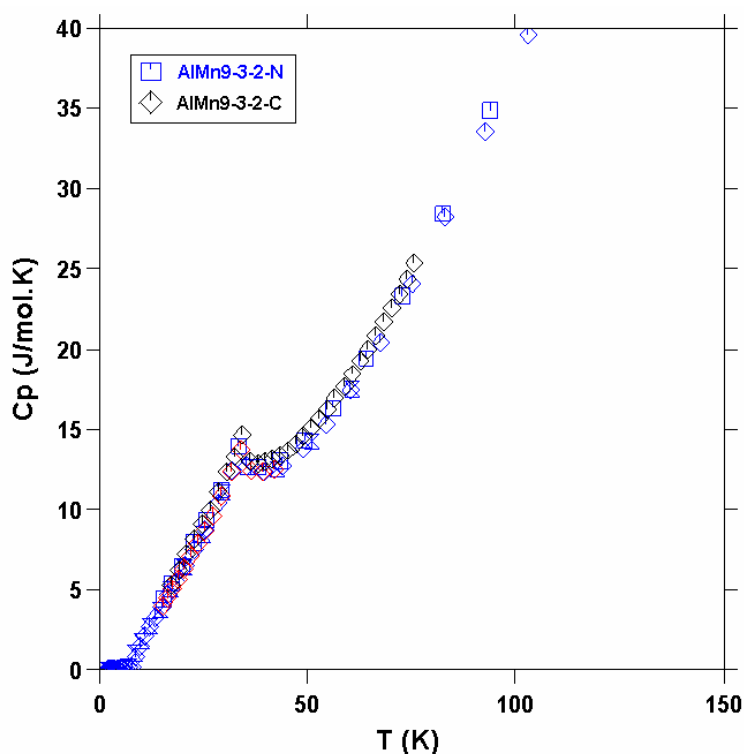


Fig. 68 Efeito de um campo de 5T sobre o C_p da amostra Almn9-3 – 2 a 120 K

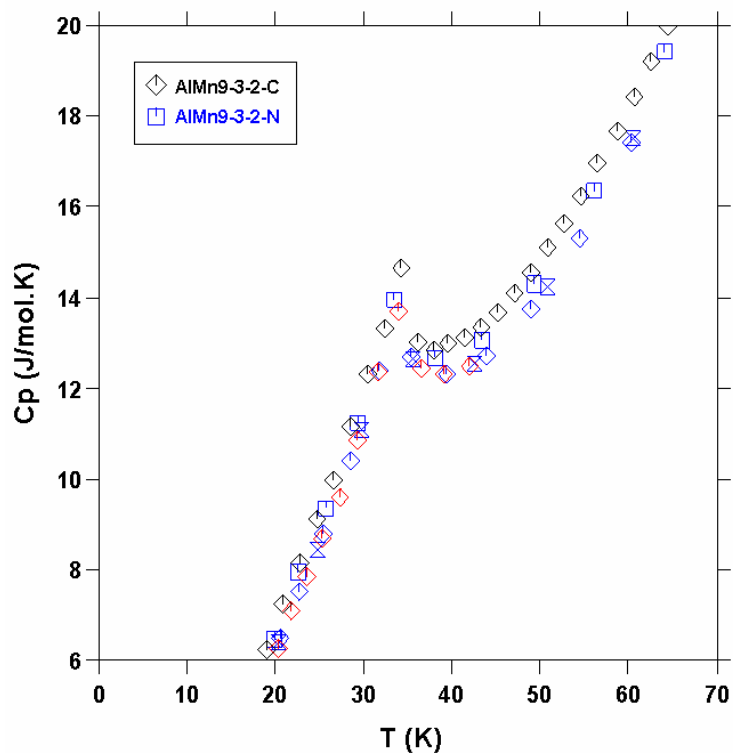


Fig. 69 Efeito de um campo de 5T sobre o C_p da amostra AlMn9-3 – 20 a 60 K

Finalmente, medidas de C_p foram realizadas para a amostra AlMn9-5. Neste caso, novamente, medidas com e sem campo magnético foram realizadas. A mesma anomalia em torno de 30 K presente nos dados das amostras AlMn9-1 e AlMn9-3 pôde ser detectada (Fig. 70 e 71).

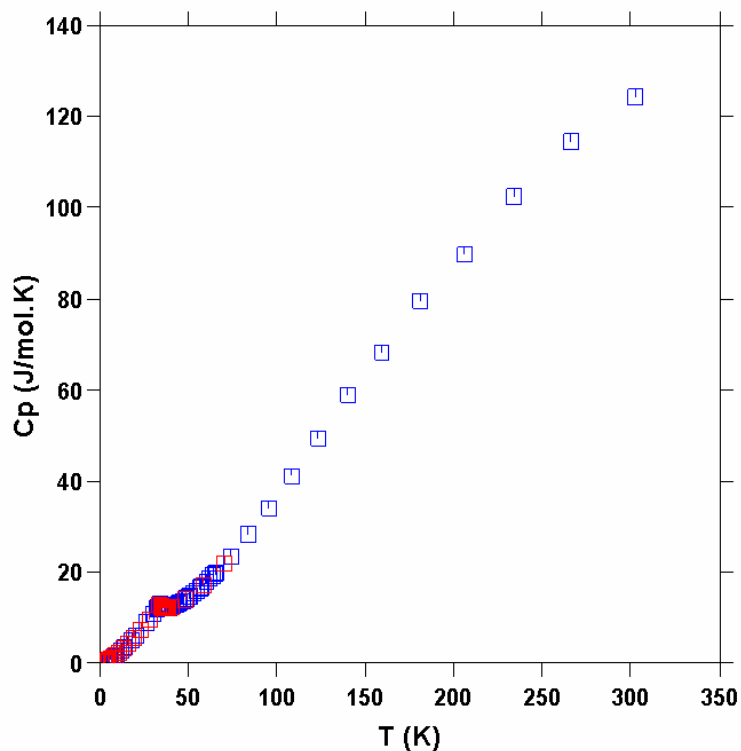


Fig. 70 C_p molar da amostra AlMn9-5 entre 2 e 300 K

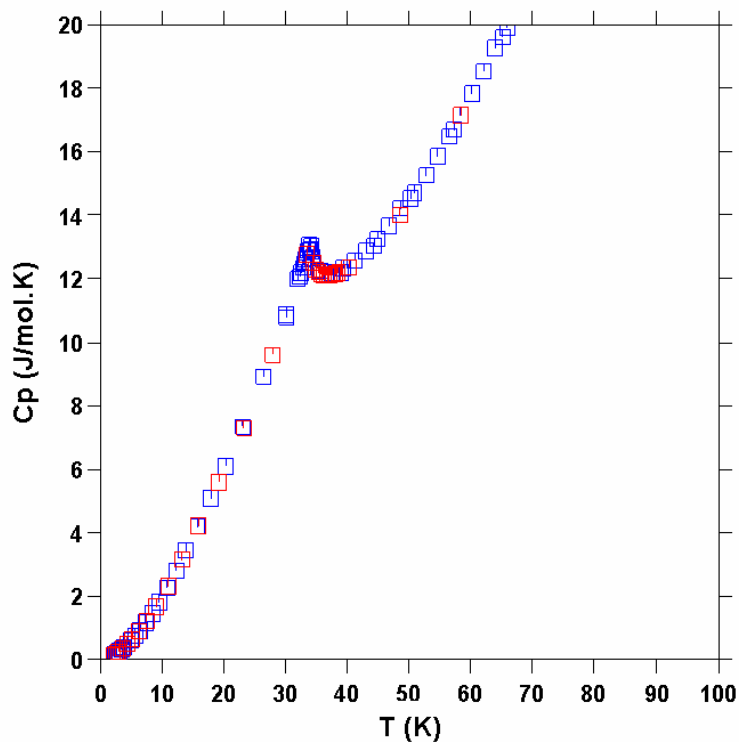


Fig. 71 Anomalia térmica em torno de 33 K para a amostra Almn9-5

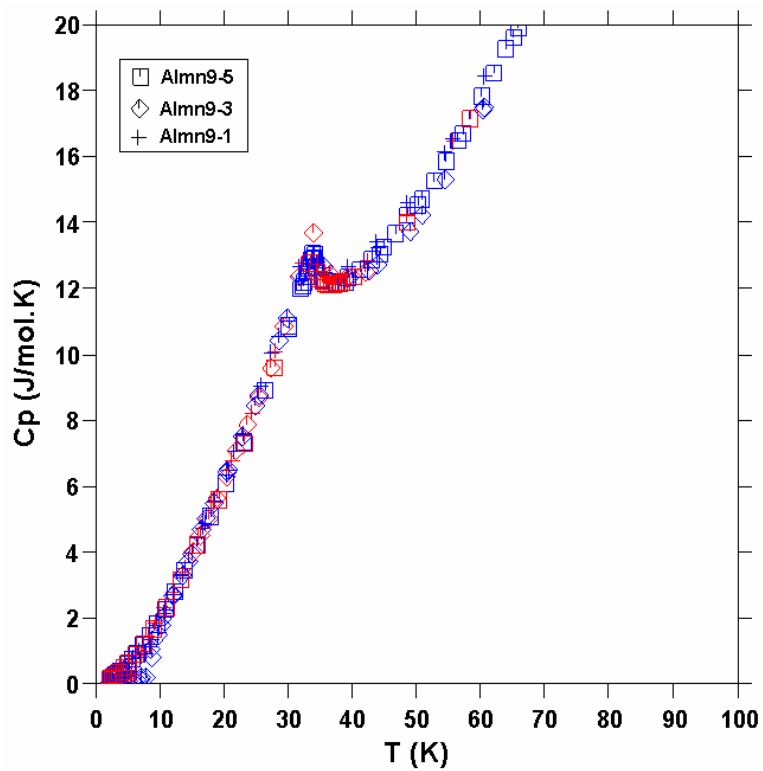


Fig. 72 C_p molar entre 0 e 100 K para as amostras Almn9-1, Almn9-3 e Almn9-5

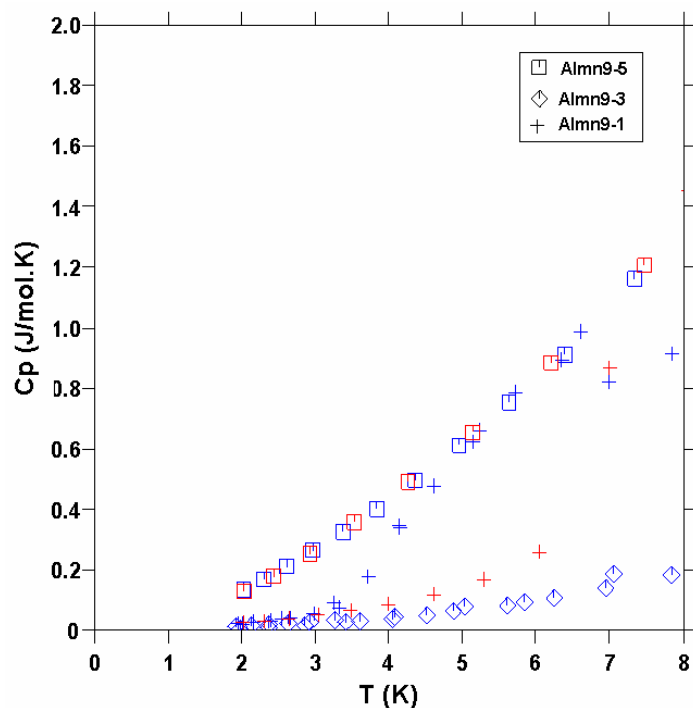


Fig. 73 C_p molar entre 0 e 8 K para as amostras Almn9-1, Almn9-3, e Almn9-5

O comportamento na faixa entre 0 e 8 K, no entanto, difere substancialmente dos dados obtidos para as amostras Almn9-1 e Almn9-3, uma vez que os valores de C_p da amostra Almn9-5 apresentam magnitude significativamente superior às demais (Fig. 73). No entanto, no que diz respeito à anomalia em torno de 30 K, as amostras apresentam um comportamento idêntico (Fig. 71 e 72). De maneira distinta das amostras Almn9-1 e Almn9-3, valores de C_p/T como função de T^2 não apresentam um comportamento linear (Fig. 74).

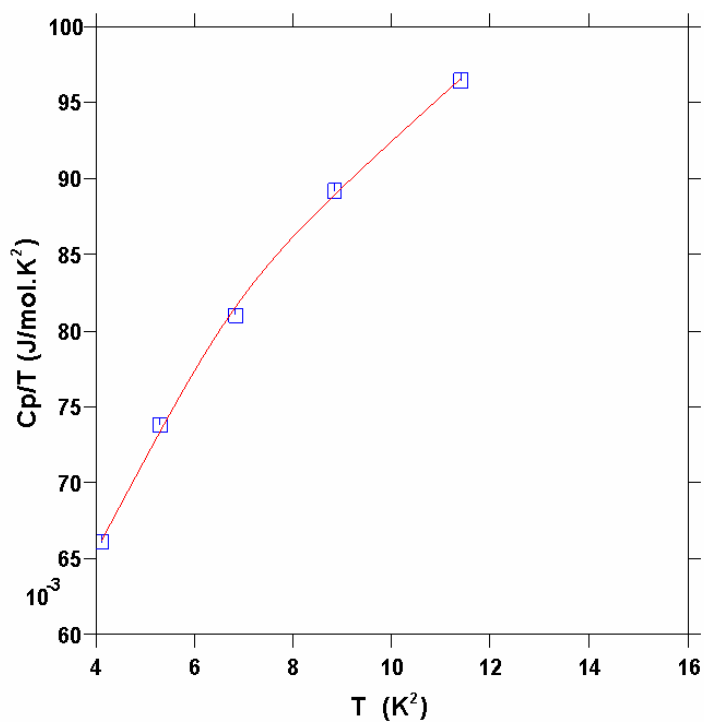


Fig 74. C_p/T como função de T^2 para a amostra Almn9-5

Por este motivo, optou-se por ajustar o parâmetro eletrônico em conjunto com os demais parâmetros do modelo (68). Os valores obtidos foram inseridos na tabela (11). Convém observar que todos os parâmetros estimados apresentam-se consistentes com os valores determinados para as outras amostras.

Tab. 11 Parâmetros ajustados para a amostra Almn9-5

Parâmetro	Valor obtido
θ_D	836.832 K
α	1441.271 J/mol.K
β	$-6.7498 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
ε	$-1.9473 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}$
δ	$5.003 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-3}$
γ	$5.463 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol.K}^2$

O modelo (68) novamente permite a quantitativa descrição dos dados obtidos (Fig. 75, 76, e 77). Surpreendentemente, o parâmetro de Sommerfeld (5.463 mJ/mol.K^2) assumiu um valor muito próximo do valor obtido para a amostra Almn9-3 (4.298 mJ/mol). A integral da componente vibracional para a amostra Almn9-5 fornece um valor de entropia molar a 298 K igual a 108.13 J/mol.K . Subtraindo-se esta contribuição dos valores globais de C_p na região que compreende a anomalia térmica observada, e integrando-se o pico resultante (Fig. 78), tem-se um valor de entropia molar igual a 5.54 J/mol.K .

A contribuição entrópica anômala computada é significativamente inferior aos valores obtidos para as amostras Almn9-1 e Almn9-3. A discrepância decorre das diferenças no comportamento térmico na faixa entre 0 e 8 K (Fig. 73). Nesta faixa de temperaturas, a amostra Almn9-5 apresenta valores de C_p consideravelmente mais

elevados; a contribuição vibracional se torna mais expressiva nesta região, reduzindo o valor do C_p anômalo após a subtração da contribuição vibracional.

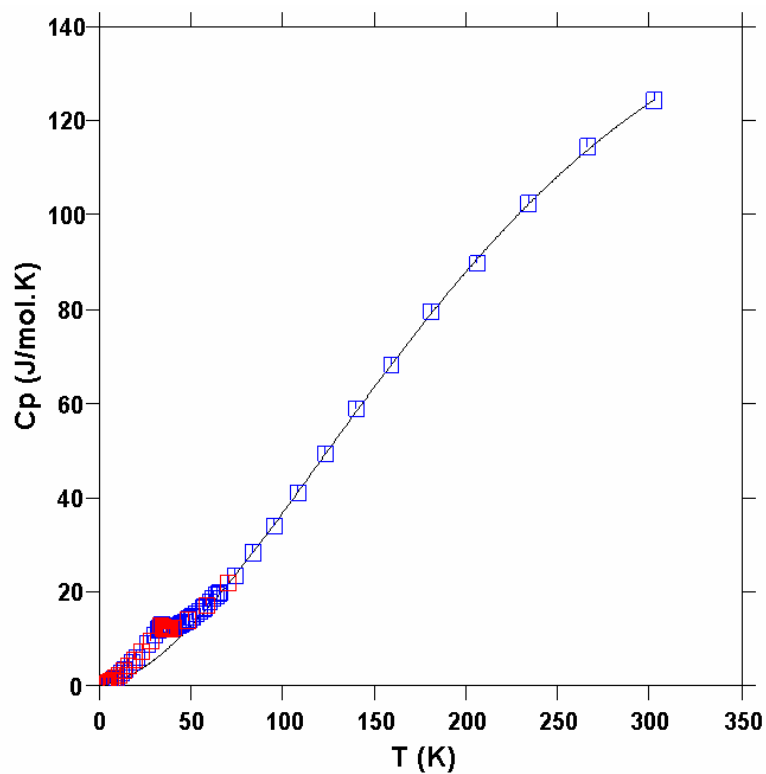


Fig. 75 Ajuste vibracional para a amostra Almn9-5 entre 0 e 300 K

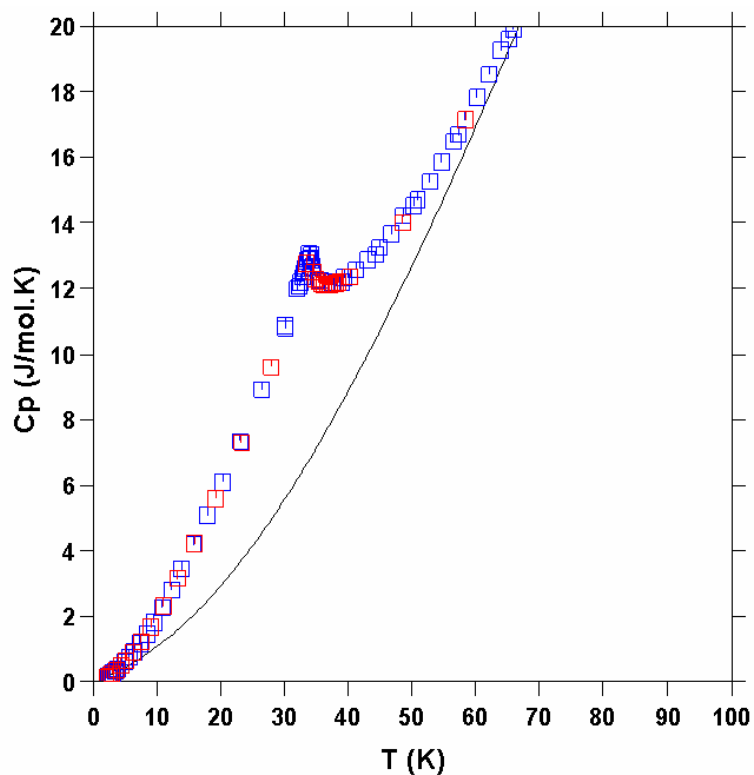


Fig. 76 Ajuste vibracional para a amostra Almn9-5 e anomalia em torno de 33 K

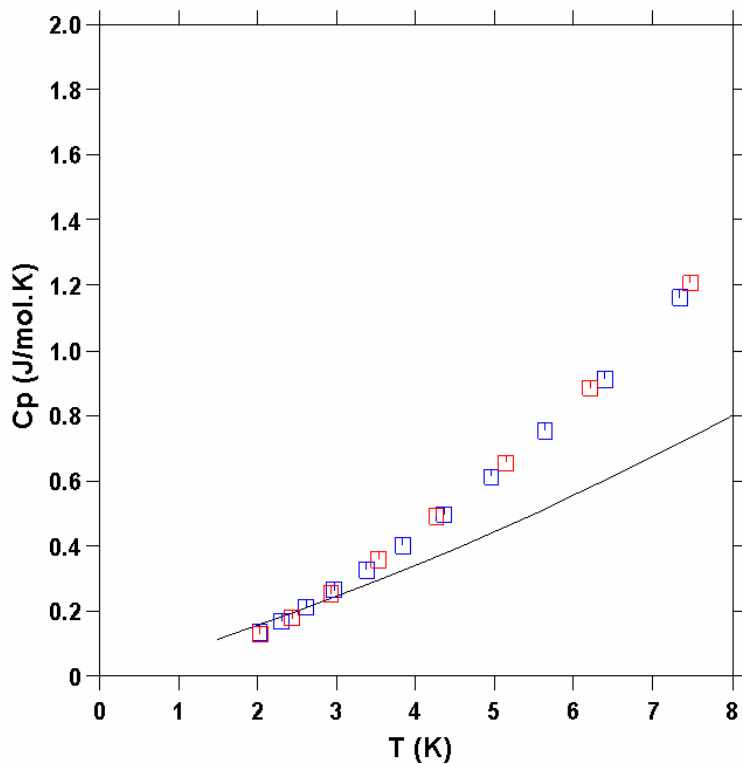


Fig. 77 Ajuste vibracional para a amostra Almn9-5 entre 0 e 8 K

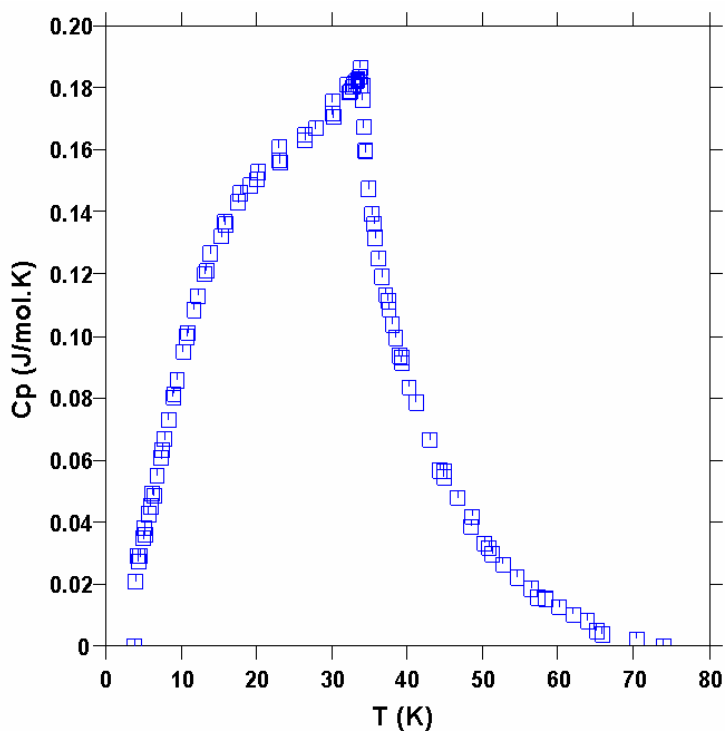


Fig. 78 Anomalia térmica para a amostra Almn9-5

Dado que a mesma graxa de vácuo foi empregada e que a amostra consiste em uma pastilha sinterizada, pode-se supor que o erro associado à medida entrópica

apresenta a mesma ordem de grandeza do estimado no experimento para a amostra Almn9-1. Portanto, a entropia molar da amostra Almn9-5 apresenta, em 298.15 K, um valor igual a 113.67 ± 4.9 J/mol.K com 95% de confiabilidade estatística. Levando em consideração o erro experimental este valor é perfeitamente consistente com os valores obtidos para as demais amostras. Medidas de C_p para a amostra Almn9-5 aplicando-se um campo magnético de 1 T não evidenciaram nenhuma mudança no comportamento térmico observado na região anômala (Fig. 79). Este fato reforça a idéia de que a anomalia observada em torno de 30 K apresenta natureza preponderantemente eletrônica.

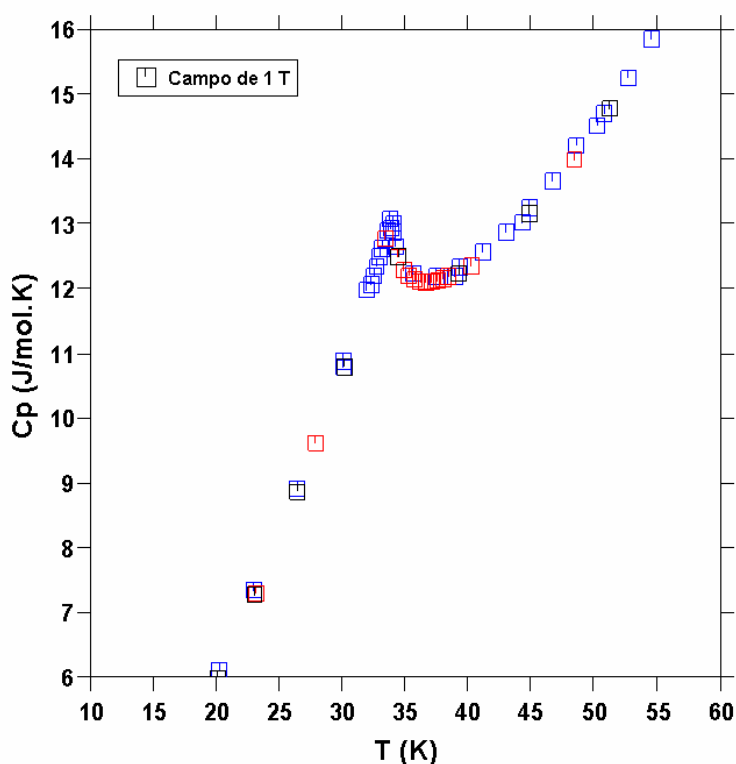


Fig. 79 C_p molar da amostra Almn9-5 entre 10 e 60 K com campo de 1 T

A melhor estimativa para a entropia do óxido Al_2MnO_4 a 298.15 K consiste na média dos valores obtidos para as amostras Almn9-1, Almn9-2, e Almn9-3, e apresenta magnitude igual a 116.05 ± 5.2 J/mol.K. Desconsiderando-se a contribuição anômala, a entropia molar do óxido apresenta um valor igual a 108.34 ± 5 J/mol.K. O valor obtido no presente trabalho se encontra dentro da faixa dos valores contidos na tabela (12).

Tab. 12 Entropia molar a 298.15 K para alguns espinélios

Composto	Entropia molar a 298 K (J/mol.K)	Referência
Al_2FeO_4	106.27	[12]
Al_2CaO_4	114.01	[12]
Fe_3O_4	146.23	[13]

A distinção entre os comportamentos térmicos das amostras Almn9-1, Almn9-3, e Almn9-5 em temperaturas inferiores a 10 K deve estar relacionada com a estrutura de defeitos em cada uma delas. Este fato foi avaliado de maneira preliminar ajustando-se os difratogramas de cada uma das amostras, assumindo-se como válido o conjunto de reações (69).

Tab. 13 Fração molar de Mn^{+2} e Mn^{+3} obtidas via método de Rietveld

Amostra	$[Mn^{+2}]_1$	$[Mn^{+3}]_1$	$[Mn^{+3}]_2$
Almn9-1	0.8732	0.0845	0.03116
Almn9-3	0.9533	0.03116	0.04232
Almn9-5	0.9716	0.01895	0.04928

Na tabela (13), o índice “1” diz respeito à sub-rede do manganês, e o índice “2” à sub-rede do Al^{+3} . Percebe-se que há distinções significativas entre as concentrações da espécie Mn^{+3} em cada uma das amostras. Isso é consistente com as discrepâncias observadas no comportamento térmico em temperaturas inferiores a 10 K. Pode-se perceber ainda duas distinções fundamentais. Primeiro a concentração de Mn^{+2} cresce da amostra Almn9-1 para a amostra Almn9-5. Isso é consistente com o fato da amostra Almn9-1 ter sido a primeira preparada, permanecendo mais tempo em contato com o ar atmosférico. Outro fato notável diz respeito à desordem no que tange à distribuição do manganês +3 entre os sítios da sub-rede do manganês e da sub-rede do alumínio. Os resultados sugerem que a distribuição dos cátions pode não ter alcançado o equilíbrio termodinâmico. No trabalho não foi feito um controle exato do tempo de permanência do forno. Quanto maior o tempo, mais próximo da condição de equilíbrio estará o sistema. Surpreendentemente, os defeitos não influenciam a natureza da transição em torno de 30 K. Estes também não influenciam o valor da entropia molar do óxido a 298 K, nem tampouco o comportamento de C_p em temperaturas elevadas.

5.4. Magnetização como função da temperatura

Medidas de magnetização foram realizadas para as amostras Almn9-1, Almn9-3. Em todos os casos, manteve-se o valor do campo constante (medida dc), sendo este igual a 0.01 T.

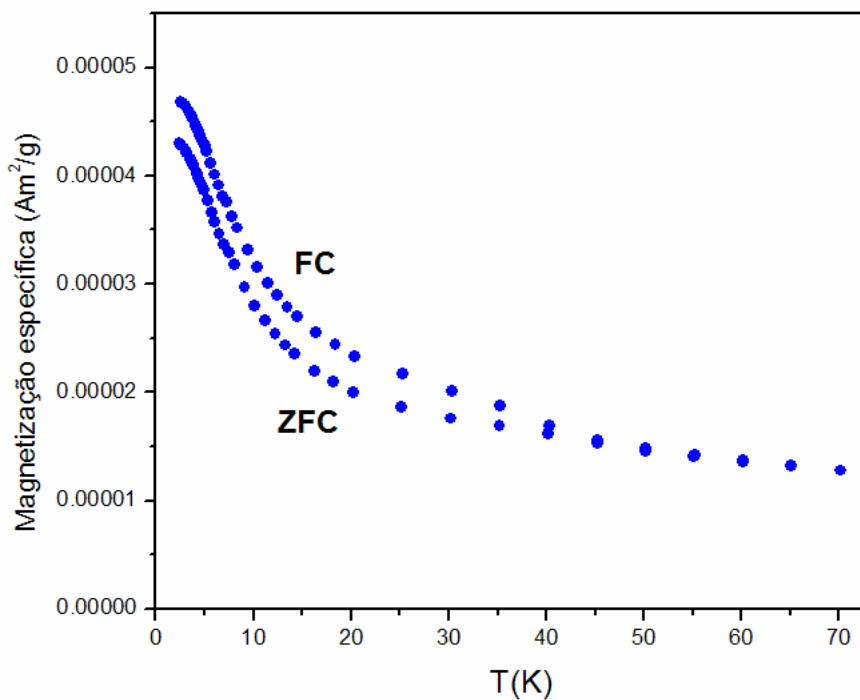


Fig. 80 Magnetização específica da amostra Almn9-1 com campo de 0.01 T

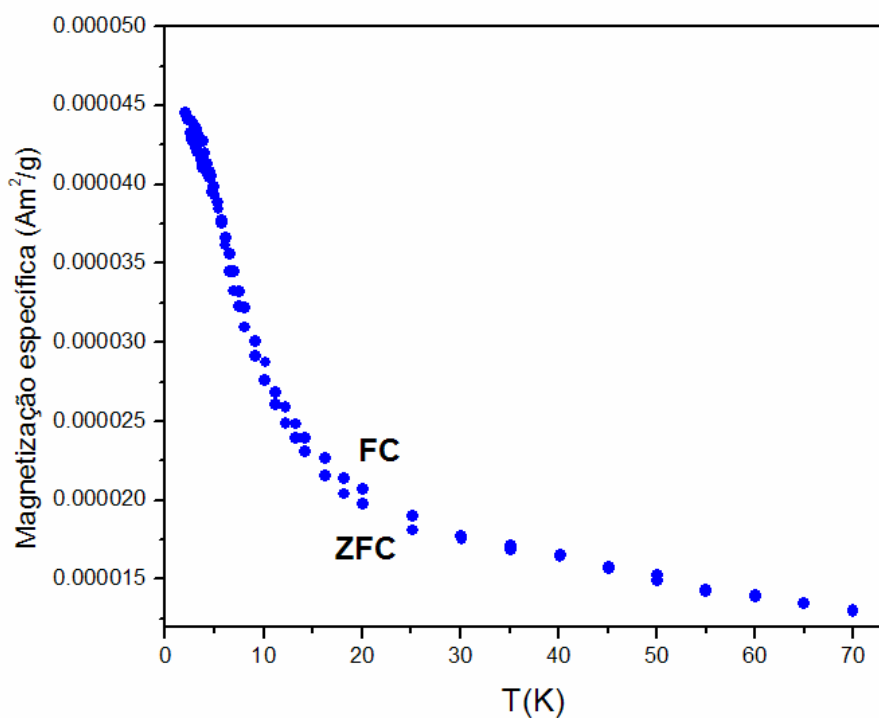


Fig. 81 Magnetização específica da amostra Almn9-3 com campo de 0.01 T

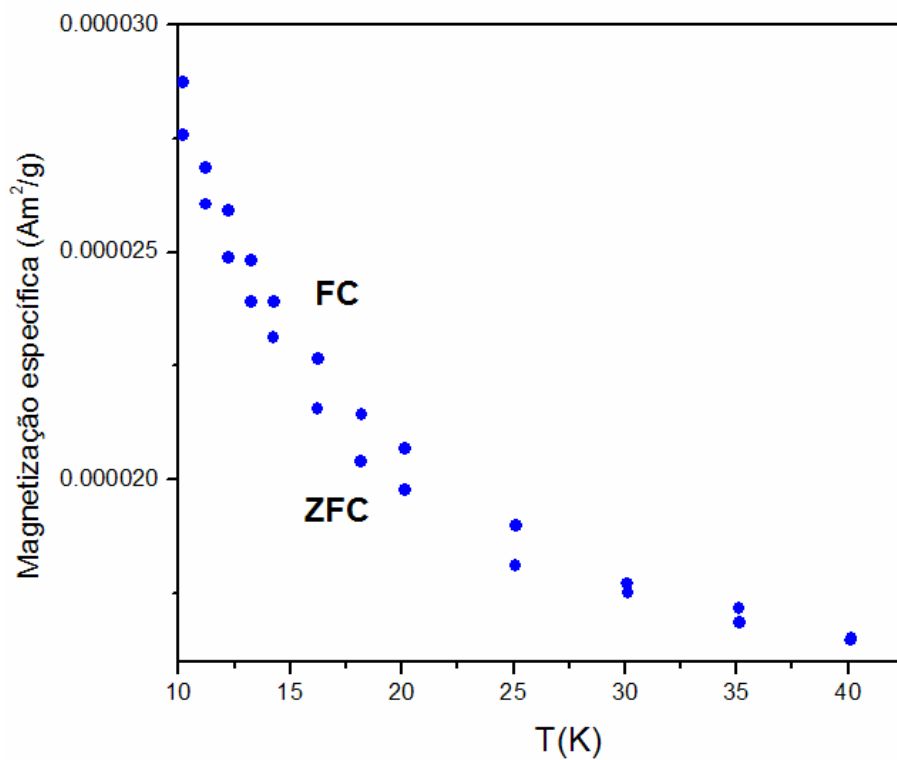


Fig. 82 Evidência de histerese magnética nos dados da amostra Almn9-3

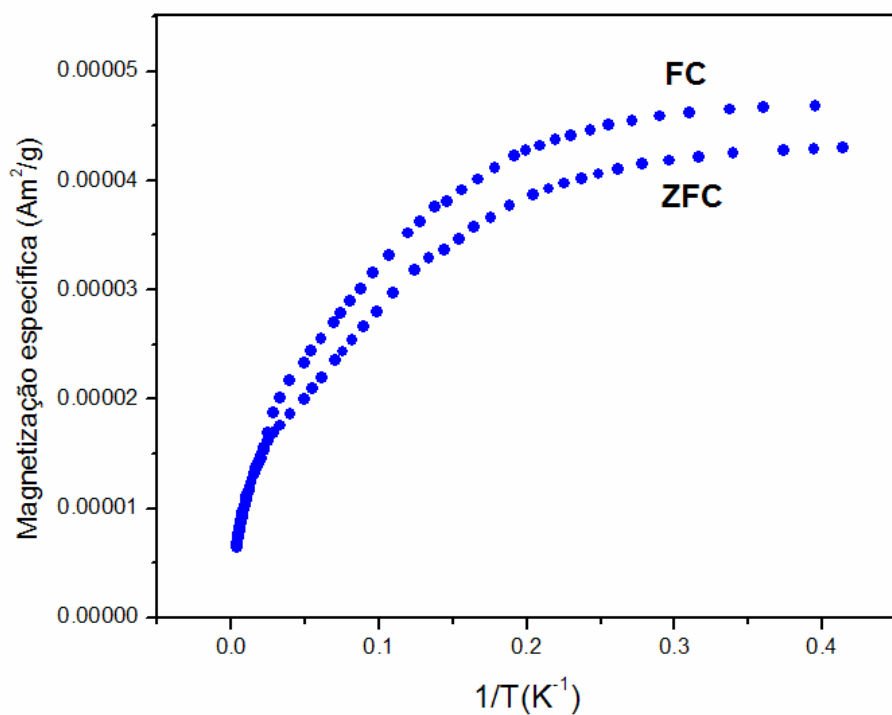


Fig. 83 Magnetização específica vs. $1/T$ para a amostra Almn9-1

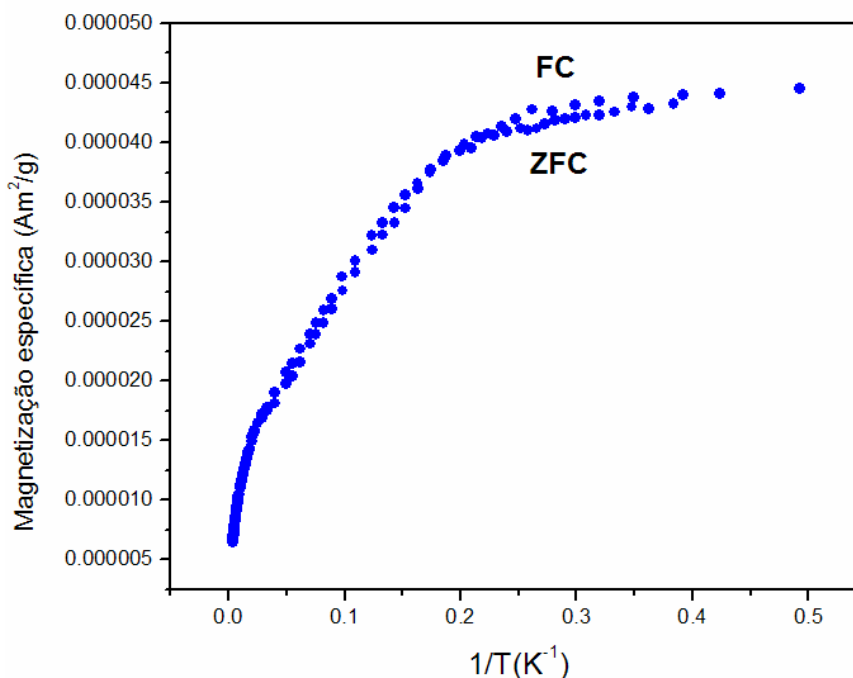


Fig. 84 Magnetização específica vs. $1/T$ para a amostra Almn9-3

No caso da amostra Almn9-1 (Fig. 80), as curvas ZFC e FC exibem considerável histerese magnética em temperaturas inferiores a 40 K. O mesmo pode ser observado no caso dos dados da amostra Almn9-3, no entanto, de forma menos expressiva (Fig. 81). Como as amostras Almn9-1 e Almn9-3 são idênticas (mesmo difratograma e entropia molar a 298.15 K), a única variação capaz de explicar os distintos comportamentos históricos consiste na estrutura de defeitos presente em cada uma delas.

O advento da histerese magnética, e o comportamento da magnetização específica como função da temperatura indicam existência de um ordenamento magnético progressivo na faixa entre 0 e 40 K. Neste intervalo, a magnetização aumenta sensivelmente reduzindo-se a temperatura. Para ambas as amostras investigadas não há qualquer evidência de uma transição magnética tipo Currie ou Neel. Tais fenômenos podem ser reconhecidos através de mudanças abruptas na derivada da curva de magnetização como função da temperatura. Para uma transição envolvendo a formação de um estado ferro- ou ferri-magnético, por exemplo, a magnetização aumenta significativamente para temperaturas inferiores à temperatura crítica de ordenamento [23]. Por sua vez, se o estado ordenado for antiferro-magnético, dependendo da orientação do campo em relação à rede de dipolos, a magnetização fica constante (campo perpendicular) ou sofre uma redução com a redução da temperatura [23]. A formação de um estado vítreo de spins pode ser igualmente descartada. Neste caso, a curva de magnetização deve

apresentar um ponto de máximo local em torno da faixa de temperaturas onde o processo de vitrificação se processa [45].

As medidas de magnetização sugerem desta forma que a transição eletrônica observada para temperaturas inferiores a 40 K apresenta influência sobre a orientação dos dipolos permanentes dos cátions Mn^{+2} . Embora não haja evidência para a formação de um estado ferro- ou anti-ferromagnético os dados não podem ser descritos pela aplicação da lei de Curie-Weiss (Fig. 83 e 84), indicando que o comportamento não é característico de um material paramagnético, o que reforça, em última instância, a idéia de que há a formação de uma rede permanente de dipolos, de estrutura ainda desconhecida.

Pesquisas recentes têm demonstrado a possibilidade de ocorrência de significativas correlações entre fenômenos eletrônicos e magnéticos em compostos contendo manganês [49]. Este tipo de fenômeno tem sido freqüentemente observado em compostos contendo manganês de estrutura tipo perovskita, como é o caso do titanato $MnTiO_3$ [49]. No entanto, não existem ainda evidências seguras na literatura que apontem para o mesmo tipo de fenômeno em materiais que cristalizam na estrutura de um espinélio, como é o caso do óxido Al_2MnO_4 , reforçando a originalidade dos dados obtidos no presente trabalho.