

## 7 Considerações finais

O método de síntese a partir de soluções de nitratos (tópico 4.1) permitiu o satisfatório controle da composição do produto final. O óxido produzido consiste de fato no espinélio  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  e apresentou um parâmetro de rede de magnitude igual a 0.8209 nm, consistente com valor extraído do banco de dados JCPDS (29-0880) para este composto (0.8204 nm) e com o valor publicado por Saadt (0.8211 nm) [5].

Medidas de capacidade calorífica na faixa entre 2 e 298 K via calorimetria de relaxação térmica (tópico 5.2) revelaram a existência de um pico em torno de 33 K, reproduzível tanto no resfriamento quanto no aquecimento (Fig. 51). Fenômeno análogo foi observado recentemente por Klemme e Mittelburg [46] em espinélios de Ni e Co. Estes autores admitem não ter conhecimento suficiente para explicar a natureza da transição. Os resultados obtidos no presente trabalho apontam para a existência de um ordenamento eletrônico no material. A histerese observada nos dados da amostra Almn9-1 na faixa de temperatura na faixa entre 0 e 8 K (Fig. 52) é também um indicativo de que o estado eletrônico alcançado apresenta-se ordenado. Existe uma resistência interna para que esta ordem seja rompida; isso explica a histerese que desaparece à medida que a energia térmica aumenta.

Surpreendentemente, o pico em torno de 33 K se mostra insensível a uma estrutura de defeitos causada pela oxidação do  $\text{Mn}^{+2}$  para  $\text{Mn}^{+3}$  durante a armazenagem prolongada da amostra ao ar. Tal fato vai de encontro ao fato já conhecido de que transições eletrônicas em materiais cerâmicos são significativamente sensíveis à concentração de defeitos presentes no material [32, 33].

Os dados das diferentes amostras em temperaturas inferiores a 10 K apresentam significativas distinções entre si (Fig. 73). Como as amostras são idênticas, fato este atestado pelos valores de entropia molar a 298.15 K e pelos respectivos difratogramas, as discrepâncias devem estar relacionadas ao fato das mesmas apresentarem diferentes concentrações de  $\text{Mn}^{+3}$ . Todas as amostras produzidas foram sintetizadas em atmosfera não evacuada e armazenadas em contato com a atmosfera. A presença de umidade no interior do tubo é fonte de oxigênio capaz de gerar  $\text{Mn}^{+3}$ . O ar atmosférico é também fonte de oxigênio. Como não foi feita a análise microestrutural das amostras sinterizadas, é possível haver variações quanto à área superficial de cada uma delas. Isso pode explicar as distinções nas concentrações de  $\text{Mn}^{+3}$  observadas mediante o ajuste dos difratogramas (Tab. 13). Outra possibilidade consiste no tempo de armazenamento. A amostra Almn9-1 foi a primeira a ser sintetizada, e apresenta a maior concentração de defeitos. Em seguida preparou-se a amostra Almn9-3, e posteriormente a amostra Almn9-5.

O modelo proposto na Eq. (31) permite uma descrição quantitativa do  $C_p$  do material, desconsiderando-se a faixa onde o comportamento térmico é anômalo. O parâmetro de Sommerfeld apresentou um valor médio igual a  $6.2 \text{ mJ/mol.K}^2$ , comparável com o associado a elementos metálicos como Co (4.8), Ti (3.6), Ni (7.3) [18]. Isso é um indicativo de que o estado ordenado alcançado em temperaturas próximas a 0 K apresenta natureza condutora; deve haver suficiente concentração de elétrons e ou buracos, cujo movimento é responsável pelo termo linear incorporado no modelo (68). As amostras apresentaram valores de parâmetro eletrônico distintos, porém de mesma ordem de grandeza; Almn9-1 (8.6), Almn9-3 (5.6), e Almn9-5 (4.3). No caso da amostra Almn9-5, o estado condutor final não aparenta ter sido alcançado na faixa de temperatura investigada. Essas discrepâncias devem ser oriundas da estrutura de defeitos inerente à microestrutura de cada uma das amostras.

As medidas de  $C_p$  conduzidas com campos magnéticos de magnitude igual a 1 T (Almn9-5) e 5 T (Almn9-3) sugerem um valor mínimo de campo magnético a partir do qual há um efeito sensível sobre o  $C_p$  na região em que ocorre a transição (Fig. 69 e 79). Apenas nos dados da amostra Almn9-3, obtidos com um campo de 5 T, foi possível observar um efeito do campo sobre os dados na região anômala; elevando-se o campo o pico apresenta um aumento de magnitude.

Dados de magnetização específica como função da temperatura obtidos para as amostras Almn9-3 e Almn9-1 com um campo de magnitude igual a 0.01T indicam que o ordenamento eletrônico ocorre concomitantemente ao progressivo ordenamento dos momentos magnéticos permanentes característicos dos átomos de  $\text{Mn}^{+2}$ . Isso é percebido claramente pela região de histerese presente no gráfico da Fig. (80), que ocorre na faixa mesma faixa de temperatura em que a anomalia na curva de  $C_p$  se manifesta. A histerese observada nos dados da amostra Almn9-1 (Fig. 80) ocorre de forma mais amena no caso da amostra Almn9-3 (Fig. 81 e 82). A diferença deve apresentar origem na concentração de defeitos presentes. Em ambo os casos, no entanto, o comportamento magnético não pôde ser descrito pela lei de Curie-Weiss (Fig. 83 e 84).

Os valores do parâmetro de Sommerfeld obtidos no presente trabalho sugerem que o estado eletrônico alcançado apresenta natureza condutora. Dag et al. [49] discutem os fundamentos por trás da transição metal – isolante, presente em alguns materiais com estrutura do tipo Perovskita, como é o caso do titanato  $\text{MnTiO}_3$ . Dependendo da temperatura, o material, antes isolante, se torna condutor. Esta transição é usualmente acompanhada de algum tipo de ordenamento magnético. No entanto, não existem evidências deste tipo de transição em materiais que cristalizam na estrutura de um espinélio, como é o caso do óxido investigado no presente trabalho.

A entropia molar das amostras Almn9-1, Almn9-3, e Almn9-5 apresentam valores consistentes entre si. A melhor estimativa para a entropia molar do óxido  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$  apresenta magnitude igual a  $116.05 \pm 5.2 \text{ J/mol.K}$ , e se mostra consistente com valores obtidos da literatura para outros espinélios (Tab. 12). Os dados de  $C_p$  em temperaturas elevadas puderam ser quantitativamente ajustados com o modelo de Berman e Brown [35] (Eq. 47). O modelo permitiu ainda a inclusão no ajuste do valor de  $C_p$  em 298.15 K obtido a partir da análise dos dados em temperaturas inferiores a 300 K ( $125.71 \pm 2.7 \text{ J/mol.K}$ ). Isso demonstra a consistência interna entre os dados obtidos em temperaturas elevadas e baixas temperaturas. Pode-se então concluir que o método sugerido por Ranitzsch [39] consiste em uma rota segura para a obtenção de dados de capacidade térmica consistentes a partir de um experimento de DSC em temperaturas acima de 298.15 K.

O modelo de Berman e Brown [35] foi extrapolado para temperaturas elevadas, de maneira a se poder construir, de posse da entropia molar média a 298.15 K, um modelo de energia de Gibbs (Eq. 71) válido até a fusão congruente do óxido. O novo modelo permitiu uma descrição satisfatória das propriedades do binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  (Fig. 87, 88, e 89). A fusão congruente e os dados de atividade química disponíveis na literatura foram descritos em nível quantitativo. Desvios nos pontos eutéticos se fizeram evidentes (Fig. 87), e devem estar relacionados ao fato de não se ter considerado na formulação do modelo (71) a possibilidade de desordem catiônica, que, segundo Jacob [9], se manifesta de forma expressiva para temperaturas acima de  $1400^\circ\text{C}$ . A perturbação entálpica introduzida ( $+4357 \text{ J/mol}$ ) (Tab. 15) apresenta magnitude uma ordem de grandeza inferior à utilizada no ajuste com o modelo do SSUB3 ( $-50803 \text{ J/mol}$ ). Levando-se em consideração que a entalpia de formação do óxido a 298.15 K consiste em um valor estimado, o resultado indica que este esteja próximo do valor real. A introdução de uma perturbação adicional na forma  $B^*T$  (correção entrópica) não trouxe nenhuma melhoria significativa para o ajuste. Isso atesta a qualidade do valor de entropia molar a 298.15 K proposto no presente trabalho.