

**Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física**

**Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al
metafosfato.**

Jefferson Esquina Tsuchida

São Carlos – SP

2007

**Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física**

**Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al
metafosfato.**

Jefferson Esquina Tsuchida

Dissertação apresentada no Departamento
de Física, da Universidade Federal de São
Carlos, para a obtenção do título de Mestre
em Física

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
Co-orientador: Prof. Dr. José Fábian Schneider

São Carlos – SP

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T882ev

Tsuchida, Jefferson Esquina.

Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al
metafosfato / Jefferson Esquina Tsuchida. -- São Carlos :
UFSCar, 2007.
99 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2007.

1. Vidro metafosfato. 2. Estrutura vítrea. 3. Ligação
química. I. Título.

CDD: 530.412 (20ª)

ATA DA 99ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

MESTRANDO: **Jefferson Esquina Tsuchida**

DATA: 26/02/2007

HORÁRIO: 14:00 h

LOCAL: "Auditório 2 da Biblioteca Central da UFSCar"

TÍTULO: *Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al metafosfato*

BANCA EXAMINADORA:

<i>Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani (orientador)</i>	- Presidente	- DF/UFSCar
<i>Prof. Dr. José F. Schneider (co-orientador)</i>	- Membro	- IFSC/USP
<i>Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto</i>	- Membro	- DEMa/UFSCar
<i>Prof. Dr. Sidney José L. Ribeiro</i>	- Membro	- IQ/UNESP/Araraquara

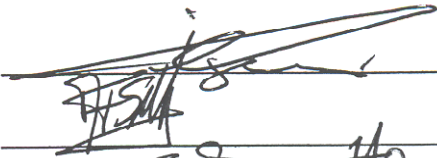
Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do artigo 25 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, para *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título "*Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al metafosfato*" do(a) candidato(a) *Jefferson Esquina Tsuchida*. A sessão foi aberta pelo(a) Presidente da Banca Examinadora – Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani. Após a explanação do(a) candidato(a), o(a) presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreveram:

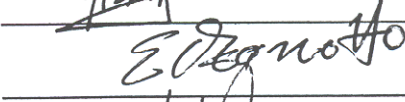
<i>Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani (orientador)</i>	conceito =	<u>A</u>
<i>Prof. Dr. José F. Schneider (co-orientador)</i>	conceito =	<u>A</u>
<i>Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto</i>	conceito =	<u>A</u>
<i>Prof. Dr. Sidney José L. Ribeiro</i>	Conceito =	<u>A</u>

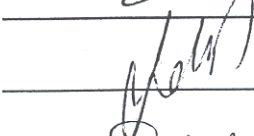
De acordo com o parágrafo 1º do artigo 26 do Regimento Interno do PPG-FIS, o(a) candidato(a) foi considerado(a) aprovado(a) com o conceito: _____.


Encerrada a sessão secreta, o(a) presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu, Odila Florêncio – Coordenadora do PPG-FIS, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os membros da Banca Examinadora.

Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Presidente
Prof. Dr. José F. Schneider
Membro
Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto
Membro
Prof. Dr. Sidney José L. Ribeiro
Membro
Profa. Dra. Odila Florêncio
Coordenadora do PPG-FIS









Dedico este trabalho para aquela que nunca esqueço minha mãe Fátima (in memorium), ao meu grande herói meu pai Shumitiro, às mulheres da minha vida minhas irmãs Janaina e Elizabete e ao meu maior feito meu filho Igor e a minha outra metade minha esposa Talita.

Agradecimentos

Ao Profº José Fabian Schneider por sua orientação, apoio, incentivo em todo desenvolvimento deste trabalho e também por sua grande amizade.

Ao Profº Paulo Sérgio Pizani por sua orientação, apoio incentivo em todo desenvolvimento deste trabalho e também por sua amizade.

Aos técnicos do grupo de RMN: Edson, Odir e Joãozinho pelo apoio e pelas boas risadas.

Ao Caio Eduardo Tambelli pelas boas dicas, discussões, conselhos e pela grande amizade.

À Terezinha da BSF e à Dona Neuza pela grande amizade e paciência.

Aos meus amigos que encontrei aqui em São Carlos durante estes 6 anos de graduação e mestrado, sem os quais tornariam impossível a realização disto tudo que consegui. Sendo eles meu irmão, compadre, conselheiro e também o cara que mais me colocou em frias, mas mesmo assim o que mais me tirou de frias Willber; a minha irmãzinha feia Lara; o cara mais inteligente que conheço Botero; o grande pensador Jaka; o cara mais ruim de sinuca que conheço Mateus; o gordo que se acha forte Fabião; o único urso que é físico Wagner; o maluco que esta se achando o Santos Drumont Borba, o mineirinho mais sossegado de Bueno Toninho; amigos estes que são a minha família aqui em São Carlos.

Aos meus companheiros de república, Marco, Jedah, Daniel, Carioca, Bixão, Bixinho, Pedro e Caneca, que sempre bolavam um jeito de descontrair durante tempos difíceis.

Aos meus grandes primos Xandão e Diórgenes pela grande amizade e companherismo em tantos momentos bons e ruins da minha vida.

Aos meus grandes amigos da minha cidade Natal os Rockero's: Jãozinho, Douglas, Cirção, Devaldo, Renan que sempre arrumam um violão ou um bom cd de rock para alegrar muitas noites.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente me ajudaram neste trabalho e que por um lapso de memória esqueci de mencionar.

“Para ser feliz nesta vida nos basta simples coisas: uma família que nos ame; amigos, não necessariamente muitos, mas que sejam bons amigos e alguém para amar e que seja amado por ela...” Autor desconhecido

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	ix
Epígrafe	x
Resumo	xi
Abstract	xii
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Vidros	5
2.1 – Introdução	5
2.1.1 – Diagrama V-T	5
2.2 – Princípios de Formação de vidros	6
2.3 - Fosfatos: Propriedades, estrutura, ligação química	8
2.3.1 - Ligação química e estrutura em fosfatos	9
Capítulo 3 – Técnicas Experimentais	13
3.1 - Ressonância Magnética Nuclear	13
3.1.1 - Introdução	13
3.1.2 – Teoria Básica de RMN	14
3.1.3 – Interações do Spin Nuclear em Sólidos	15
3.1.3.1 – Desvio Químico	16
3.1.3.2 – Acoplamento Quadrupolar Elétrico	19
3.1.4 – Técnicas de RMN	24
3.1.4.1 – Ângulo Mágico - MAS	24

3.1.4.1.1 – ^{31}P – MAS	26
3.1.4.1.2 – ^{27}Al – MAS	27
3.1.4.2 – <i>Triplo Quantum</i> – MAS	27
3.1.3.2.1 – ^{27}Al – 3Q-MAS	28
3.1.3.3 – <i>Variable offset cumulative spectroscopy (VOCS)</i>	28
3.1.3.3.1 – ^{207}Pb – VOCS	29
3.2 – Espalhamento Raman	30
3.2.1 – Introdução	30
3.2.2 – Princípios Básicos do Espalhamento Raman	30
3.2.2.1 – <i>Teoria Macroscópica</i>	31
3.2.2.2 – <i>Teoria Microscópica</i>	33
3.2.2.2.1 – <i>Lei da Conservação</i>	33
3.2.2.2.1 – <i>Regras de Seleção</i>	34
3.2.3 – Espectroscopia Raman	35
3.3 – Técnicas Complementares	36
3.3.1 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)	36
3.3.2 – Difração de Raios-X (DRX)	36
3.3.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	37
3.3.4 – Densimetria – Método de Arquimedes	37
Capítulo 4 – Montagem Experimental	39
4.1 – Espectrômetro Raman	39
4.1.1 – Fonte	39
4.1.2 – Sistema Dispersivo	40
4.1.3 – Detectores	41
4.1.4 – Acessórios	41
4.2 – O Espectrômetro de RMN	41
4.2.1 – Sondas	43
4.2.1.1 – <i>Sondas de alta de alta resolução</i>	43

4.2.1.2 – A sonda de medidas estáticas. (<i>Wideline</i>).....	44
4.2.2 – Parâmetros dos experimentos de RMN.....	44
4.2.3 – Software de simulação de espectros estáticos.....	45
Capítulo 5 – Preparação das Amostras.....	46
5.1 – Preparação.....	46
5.1.2 – Fosfatações.....	46
5.1.2.1 - Fosfatação 1 (F1).....	47
5.1.2.2 - Fosfatação 2 (F2)	47
5.1.2.3 - Fosfatação e Fusão Simultâneas (FFS).....	48
5.1.2.4 - Fosfatação 3 (F3).....	48
5.1.2.4.1 - Método 1 (M1).....	49
5.1.2.4.2 - Método 2 (M2).....	50
5.1.2.4.3 - Método 3 (M3).....	50
5.1.2.4.4 - Método 4 (M4).....	50
5.1.2.4.5 - Método 5 (M5).....	50
5.1.3 – Preparação dos Vidros.....	51
Capítulo 6 – Resultados.....	54
6.1 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	54
6.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	55
6.3 – Densidade (Método de Arquimedes).....	57
6.4 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	58
6.5 – Espectroscopia Raman.....	59
6.6 – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	63
6.6.1 – ³¹ P – MAS RMN.....	63
6.6.1.1 – Precursor Cristalino (Pb(PO ₃) ₂).....	63
6.6.1.2 – Vidros.....	65

6.6.2 – ^{31}P – estático	68
6.6.3 – ^{207}Pb – VOCS RMN	72
6.6.4 – ^{27}Al – MAS RMN	74
6.6.5 – ^{27}Al – 3QMAS RMN	76
Capítulo 7 - Discussão dos Resultados	79
7.1 – Evolução da T_g e densidade com a composição	79
7.2 – Modos Vibracionais Raman	80
7.3 - Grupos Fosfatos	82
7.4 – Modelagem	86
Capítulo 8 – Conclusão	93
Capítulo 9 – Referências e Bibliografia	96
Apêndice A – Teoria Básica de RMN	I
A.1 – Movimento de um momento magnético em um campo estático	I
A.1.2 - Campo Magnético Variável no Tempo	III
A.1.2.1 - Campo Rotante	III
2.2.3.2 – Campo Oscilante	VI
A.2 – O Sinal de RMN	VIII
A.2.1 – Sistema de Muitos Spins – Magnetização	VIII
A.2.2 – Relaxação	X
A.3 – Equações de Bloch	XII

Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama V-T para um liquido capaz de vitrificar.....	6
Figura 2.2 a)estrutura periódica do cristal, b)estrutura aleatória do vidro de um sólido imaginário Me_2O_3	7
Figura 2.3: a) os traços em vermelho mostram o tetraedro fosfato, b) cadeia de fosfatos com tetraedros tipo.....	8
Figura 2.4: a) Regime I, b) Regime II, c) Regime III.....	11
Figura 3.1 : Níveis de Energia de um spin com $I = \frac{1}{2}$	15
Figura 3.2: A variação da frequência de ressonância natural do núcleo devido ao desvio químico.....	18
Figura 3.3: Padrões de pó simulados com parâmetro de assimetria variando de 0 até 1.....	19
Figura 3.4: Representação geométrica de núcleos com spin $I = \frac{1}{2}$ e $I > \frac{1}{2}$	20
Figura 3.5: Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia de um spin $I = \frac{3}{2}$ com correções de 1ª ordem.....	22
Figura 3.6: Padrões de pó simulados com parâmetro de assimetria variando de 0 até 1, onde estão ilustradas as transições das a)linhas satélites e b)linha central.....	23
Figura 3.7: Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo β em relação a H_0	25
Figura 3.8: Diagrama da distribuição do espalhamento da luz em função da frequência.....	31
Figura 4.1: Representação esquemática do aparato utilizado em um experimento Raman.....	39
Figura 4.2: Diagrama ilustrando o caminho percorrido pela luz dentro do sistema dispersivo T64000.....	40

Figura 4.3: Diagrama de Blocos do Espectrometra Oxford.....	42
Figura 5.1: Ciclo térmico utilizado na preparação das fosfatações.....	49
Figura 6.1: Comparação entre a base de dados JCPDS e medida realizada do precursor cristalino $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	55
Figura 6.2: Comparação entre a base de dados JCPDS e medida realizada do precursor cristalino $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	56
Figura 6.3: Comparação entre a base de dados JCPDS e medida realizada do precursor cristalino PbO	56
Figura 6.4: Densidade em função da quantidade de fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	57
Figura 6.5: Volume molar em função da fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	57
Figura 6.6: Gráfico típico de uma medida de DSC.....	58
Figura 6.7: T_g em função da fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, as retas são usadas como um guia para os olhos a fim de indicar a presença de dois regimes.....	59
Figura 6.8: Evolução do sistema vítreo $(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 \cdot x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, desde $x = 0$ à $x = 1$	60
Figura 6.9: Espectro a Raman do vidro de $x = 0$, com as identificações dos modos vibracionais Raman.....	61
Figura 6.10: Variação da frequência dos modos vibracionais com o aumento da fração molar do $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	62
Figura 6.11: Espectro de ^{31}P dos precursores cristalinos $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ preparado com diferentes processos.....	63
Figura 6.12: Espectros de ^{31}P – RMN MAS dos vidros, com o aumento da fração molar x . Os asteriscos indicam bandas laterais.....	65
Figura 6.13: Ajuste realizado do vidro com $x = 0$, onde foi possível identificar a presença das espécies Q^1 , Q^2 e Q^{2p}	66
Figura 6.14: a) Intensidade, b) δ_{iso} , c) Largura da linha em função de x	67
Figura 6.15: Espectros estáticos de ^{31}P	69
Figura 6.16: δ_{iso} médio em função da fração molar x	69
Figura 6.17: Simulação numérica do espectro estático de ^{31}P do vidro com $x = 0$	70

Figura 6.18: Simulação numérica do espectro estático de ^{31}P do vidro com $x = 1$	71
Figura 6.19: Espectros de ^{207}Pb obtido através da técnica de VOCS.....	72
Figura 6.20: Espectro soma do ^{207}Pb obtido através da soma dos espectros parciais.....	73
Figura 6.21: NC médio em função da fração molar x	73
Figura 6.22: Espectros de ^{27}Al – RMN MAS dos vidros, com o aumento da fração molar x	74
Figura 6.23: Quantidade percentual para cada tipo de Al em função da fração molar x	75
Figura 6.24: Nc médio Al em função da fração molar x	76
Figura 6.25: Espectros de ^{27}Al -3Q-MAS dos vidros de (a) $x = 0.25$ e (b) $x = 0.95$. F2: dimensão anisotrópica. F1: dimensão isotrópica. Asteriscos: bandas laterais.....	76
Figura 6.27: δ_{iso} em função de x .As linhas são guias.....	77
Figura 7.1: Número de tetraedros fosfatos PO_4 em função da quantidade de Al, as linhas tracejadas são apenas “guias para os olhos”, a reta crescente diz respeito à quantidade de N_{TAl} obtida através dos cálculos estequiométricos e a reta decrescente à quantidade N_{TPb} obtida da mesma forma.....	89
Figura 7.2: Concentração crítica $x_c(x)$, onde a reta representa a relação linear $x_c = x$ e • os valores de $x_c(x)$ obtido a partir dos valores experimentais de $\overline{CN}_{\text{Al}}$	90
Figura 7.3: Número de Coordenação médio do Pb, onde • representa os valores experimentais de $\overline{CN}_{\text{pb}}$ e a linha representa a equação 7.11.....	92
Figura 1: Níveis de Energia de um spin com $I = 1/2$	II
Figura 2: Movimento de precessão do núcleo com momento magnético μ , na presença de um campo externo H_0	III
Figura 3: Esquema de aplicação do campo rotante.....	V
Figura 4: Cone de Precessão ao redor do campo efetivo no sistema de coordenadas rotante.....	VI
Figura 5: Aplicação de pulsos tipo: a) $\pi/2$ e b) π	VII
Figura 6: Decomposição de um campo oscilante linear em duas componentes rotantes.....	VIII

Figura 7: Magnetização macroscópica M e a soma vetorial dos momentos magnéticos.	IX
Figura 8: Amostra dentro da bobina de recepção orientada no eixo y , que capta o sinal da fem.....	X
Figura 9: FID a diminuição do sinal se deve aos efeitos de relaxação.....	XI
Figura 10: Retorno da magnetização ao equilíbrio termodinâmico devido à relaxação longitudinal.....	XII
Figura 11: <i>a)</i> Aplicação de um pulso de rf de 90° , <i>b)</i> diminuição da magnetização devido à relaxação transversal	XIII
Figura 12: <i>a)</i> retorno da magnetização longitudinal ao equilíbrio termodinâmico M_0 devido à relaxação T_1 , <i>b)</i> decaimento da magnetização transversal relacionado com a relaxação num tempo T_2	XIII

Lista de Tabelas

Tabela 5.1: Descrição dos ciclos térmicos utilizados para os diferentes métodos de fosfatação.....	49
Tabela 5.2: Tempos e temperaturas de fusão dos vidros $Pb_{(1-x)}-Al_x-(PO_3)_{(2+x)}$	52
Tabela 6.1: Razões obtidas utilizando a técnica de EDX para confirmar a estequiometria do sistema vítreo.....	54
Tabela 8.2: Temperatura de transição vítrea.....	59
Tabela 6.3: Designações dos modos vibracionais Raman e suas respectivas posições para o vidro de $x = 0$	61
Tabela 6.4: Quantidade das Espécies Q^n presentes nos precursores cristalinos.....	64
Tabela 6.5: Intensidade, δ_{iso} e largura de linha para cada espécie Q^n	67
Tabela 6.6: Dados obtidos através da análise de Herzfeld-Berger.....	68
Tabela 6.7: Valores obtidos a partir da simulação numérica do espectro estático de ^{31}P para o vidro com $x = 0$	71
Tabela 6.8: δ_{iso} e Pq obtidos dos espectros de ^{27}Al -3QMAS RMN.....	72

*“Somos quem podemos ser,
sonhos que podemos ter...”
Humberto Gessinger*

Resumo

Neste trabalho foi analisado o sistema vítreo metafosfato de Pb-Al, $(1-x)$ $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 \cdot x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, com o objetivo de analisar o efeito sobre a estrutura da rede vítrea causado pela substituição de Pb por Al. Nesta série de vidros, com $0 \leq x \leq 1$, foi mantida a composição meta $[\text{O}/\text{P}] = 3$, de forma que a rede de grupos fosfatos resultante seja constituída predominante por tetraedros em condensação Q2 (cadeias ou anéis), simplificando assim a elaboração de modelos estruturais. A informação sobre a estrutura deste sistema foi obtida fundamentalmente das técnicas de espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Foram analisados os ambientes estruturais das espécies formadoras e modificadoras de rede através de RMN de ^{31}P , ^{27}Al e ^{207}Pb , quantificando a distribuição de espécies de grupos fosfatos e determinando os números de coordenação de Al e Pb. Foram identificadas diferentes espécies Q2 de acordo com o número de ligações P-O-Pb e P-O-Al estabelecidas por cada tetraedro. Da análise quantitativa da evolução das populações com a concentração de Al, foi possível inferir comportamentos preferenciais na organização dos poliedros de coordenação e os tetraedros fosfatos. Os fosfatos compartilham preferencialmente um vértice com os poliedros de coordenação de O ao redor de Al, com alto número de coordenação, e o outro com o poliedro do Pb. Foi determinado que esta organização de médio alcance é mantida até certa concentração crítica ($x = 0.43$), através da redução progressiva do número de coordenação do Al. Acima dessa concentração esta organização não é mais sustentada, aparecendo fosfatos compartilhando dois vértices com poliedros de coordenação de Al. No caso do Pb, os ambientes ao redor do íon possuem alto número de coordenação e há compartilhamento de vértices entre Pb. O número de coordenação tem uma dependência da composição governada pela quantidade de O_{np} disponível, sem modificação apreciável no grau de compartilhamento de O_{np} com outros poliedros ao redor do Pb. Os comportamentos observados para a ordem local ao redor de Al e a organização dos poliedros de coordenação são semelhantes aos observados em metafosfatos de Ca-Al e de Na-Al, indicando um possível comportamento geral para vidros fosfatos ternários.

Abstract

In this work, the Pb-Al meta-phosphate glass system $(1-x) \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 \cdot x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ was studied, with the aim of determining the structural effects induced in the glass network by the substitution of Pb by Al. In the series of glasses encompassing the range $0 \leq x \leq 1$ the composition meta $[\text{O}/\text{P}] = 3$ was maintained. In this way, the resulting phosphate network will be composed mainly by phosphate tetrahedra in condensation Q^2 (chains or rings), simplifying the formulation of structural models. The structure of this system was analyzed through a combination of Raman spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The structural environments around the network former and modifiers species were analyzed by ^{31}P , ^{27}Al and ^{207}Pb -NMR, quantifying the distribution of phosphate groups and determining the coordination numbers of Al and Pb. For phosphate groups, several Q^2 species were identified according to the number of P-O-Pb and P-O-Al bonds established by each tetrahedron. Through the quantitative analysis of the evolution of the population of these species with the concentration of Al, it was possible to infer specific characteristics of organization of the Al coordination polyhedra and phosphate tetrahedra. Phosphates share preferentially only a single corner with an Al-O polyhedron, which is found with high coordination number, and the other corner with a Pb-polyhedron. As x is increased, this medium range arrangement around Al is maintained through the progressive decrease of the Al coordination number, up to a certain critical concentration ($x = 0.43$). Above this concentration, the arrangement is not sustained and phosphates sharing two corners with Al-polyhedrons appear. On the other hand, the environments around Pb have high coordination numbers and a considerable degree of corner-sharing between Pb-polyhedra was determined. The dependence of Pb coordination number with composition is determined by the quantity of available O_{np} , without apparent modification in the degree of O-sharing. The behavior observed for the local order around the Al and the arrangement of coordination polyhedra is similar to the observed in two other meta-phosphates (Ca-Al and Na-Al), pointing out to a possible general trend for ternary phosphate glasses.

Capítulo 1

Introdução

Os vidros fosfatos são materiais com grande potencialidade de aplicação tecnológica, por exemplo, como biomateriais, dispositivos ópticos, sensores, baterias de estado sólido, selos herméticos vidro-metal, etc^[2-8]. Algumas composições têm sido consideradas para utilização como matrizes imobilizadoras de resíduos industriais e radiativos^[9,10]. O problema da baixa estabilidade química dos vidros fosfatos comparada com outros vidros óxidos, quando expostos a condições atmosféricas normais ou em contato com soluções aquosas, é um aspecto fundamental que deve ser resolvido para utilizar o material em aplicações tecnológicas. Com relação a este problema, a adição de *Al* nas composições de fosfatos é um fator que tende a incrementar substancialmente a estabilidade química dos vidros fosfatos^[11].

O estudo da estrutura destes sistemas é um tópico de importância básica e tecnológica, pois existe uma estreita correlação entre a estrutura da rede vítrea (em escala de curto e médio alcance[^]) e propriedades macroscópicas tais como densidade, resistência mecânica, expansão térmica, estabilidade química, índice de refração, condutividade térmica e temperatura de transição vítrea.^[7-9]

O objetivo dessa dissertação foi estudar, em um vidro metafosfato ternário, as propriedades da ordem de curto alcance em função do tipo de cátion modificador e determinar seu efeito sobre a estrutura de médio alcance. Foi considerado o sistema vítreo

[^] Utilizaremos a terminologia de ordem de curto alcance para designar a estrutura num raio de duas ligações atômicas com relação a um átomo em particular. No entanto, consideraremos ordem de médio alcance até quatro ligações atômicas.

metafosfato de *Pb* e *Al*, onde foi variada sistematicamente a concentração relativa entre os dois cátions modificadores mantendo a composição *meta* ($[O/P]=3$) para todos os vidros da série. Espera-se que as mudanças estruturais observadas sejam induzidas fundamentalmente pela troca de espécies (*Al* por *Pb*). A escolha destas espécies modificadoras está baseada nas propriedades de estabilização química que ambas conferem sobre o vidro fosfato.

Desde o ponto de vista metodológico, os fosfatos apresentam uma rede vítrea potencialmente mais simples de simular que, por exemplo, os silicatos. Em fosfatos, a distribuição de espécies de tetraedros formadores é binária, ou muito próxima, para uma grande variedade de composições^[1], sendo esta uma vantagem fundamental na hora de estabelecer modelos da rede ou determinar detalhes da estrutura de curto alcance ao redor dos grupos formadores. O fato de considerar neste estudo composições metafosfato permite uma simplificação adicional da descrição estrutural, pois neste caso a rede vítrea é formada fundamentalmente por cadeias e/ou anéis de grupos fosfatos. O estudo do sistema *Pb-Al* metafosfato apresentado nesta dissertação faz parte de um estudo em andamento mais abrangente dos sistemas vítreos metafosfatos ternários^[38,39]. Através da análise sistemática de metafosfatos com duas espécies catiônicas diferentes, idealmente atuando como modificadoras de rede, procura-se determinar o efeito de certos parâmetros característicos destas espécies sobre a organização do sistema em médio alcance. Alguns parâmetros relevantes são, por exemplo, valência, raio iônico, números de coordenação e intensidade de ligação com *O*.

No trabalho desenvolvido, foi utilizada a técnica de Espectroscopia Raman para obter informações sobre mudanças no caráter das ligações *P-O-Me* (*Me = Pb* ou *Al*) e como tais mudanças afetam as vibrações relativas à ligação *O-P-O*, de modo a obter informações sobre a ordem estrutural de médio alcance. Também foram utilizadas técnicas da Ressonância Magnética Nuclear de alta e baixa resolução de ³¹P, ²⁷Al e ²⁰⁷Pb para obter a

informação estrutural e química ao redor das espécies formadoras e modificadoras. Como técnicas complementares foram utilizadas: Espectroscopia Dispersiva de Raio-X a fim de verificar a estequiometria do sistema vítreo estudado *Pb-Al* metafosfato; Difração de Raios-X para verificar a qualidade dos compostos utilizados tanto no preparo do precursor cristalino $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, como nos vidros; Calorimetria Diferencial Exploratória e Densimetria via método de Arquimedes a fim de obter informações sobre duas propriedades macroscópicas: a temperatura de transição vítrea e a densidade, respectivamente.

Do ponto de vista da aplicação da técnica de RMN, é de interesse considerar sistemas vítreos onde seja possível fazer espectroscopia do maior número possível de espécies químicas componentes, com a finalidade de obter um conjunto abrangente de informação dos ambientes estruturais ao redor das espécies formadoras e modificadoras para ser combinados num modelo estrutural significativo. No sistema proposto, é possível realizar espectroscopia por RMN de três espécies: ^{31}P , ^{27}Al e ^{207}Pb , requerendo técnicas específicas para particularidades de cada uma delas.

No Capítulo 2 são apresentados brevemente alguns conceitos gerais sobre o estado vítreo, e sobre propriedades estruturais particulares dos vidros fosfatos. No Capítulo 3 são discutidas as técnicas experimentais utilizadas no estudo das propriedades e estrutura do sistema vítreo *Pb-Al* metafosfato, assim como os fundamentos teóricos relativos a cada técnica empregada. O Capítulo 4 apresenta as montagens e equipamentos utilizados nos experimentos de Espectroscopia Raman e de Ressonância Magnética Nuclear. No Capítulo 5 são apresentados os métodos utilizados na síntese do precursor cristalino $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e a preparação dos vidros do sistema *Pb-Al* metafosfato. Os resultados obtidos através do conjunto de técnicas aplicadas, é uma discussão preliminar, são apresentados no Capítulo 5. A discussão abrangente dos resultados é apresentada no Capítulo 7. No Capítulo 8 são

apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho. Finalmente, no Apêndice A, são discutidos os fundamentos básicos da Ressonância Magnética Nuclear.

Capítulo 2

Vidros

2.1 - Introdução

Segundo a ASTM (American Society for Testing Materials) todo material inorgânico rígido produto de uma fusão que foi rapidamente resfriada fora da cristalização é considerado um vidro, entretanto esta definição é restrita, pois existem muitos sistemas vítreos orgânicos conhecidos e fusão não é o único meio de se produzir um vidro.

Os vidros são essencialmente sólidos de estrutura atômica desordenada. A densidade, as propriedades mecânicas e as propriedades térmicas dos vidros são similares aos seus correspondentes cristais^[12]. Por outro lado há diferenças com relação aos cristais, os vidros não possuem ponto de fusão definido, não tem direções de clivagem preferenciais. Na ausência de forças aplicadas e stress interno, os vidros são essencialmente isotrópicos. A isotropicidade das propriedades físicas faz com que os vidros assemelham-se a líquidos. O arranjo atômico nos vidros possui desordem em longo alcance tipicamente de líquidos, portanto, pode-se definir um vidro de maneira mais geral como sendo um “*sólido com estrutura semelhante a um líquido*”, ou simplesmente um sólido não cristalino.^[13]

2.1.1 – Diagrama V-T

Para melhor compreensão, o estado vítreo pode ser definido, utilizando o diagrama V-T, mostrado na figura 2.1.

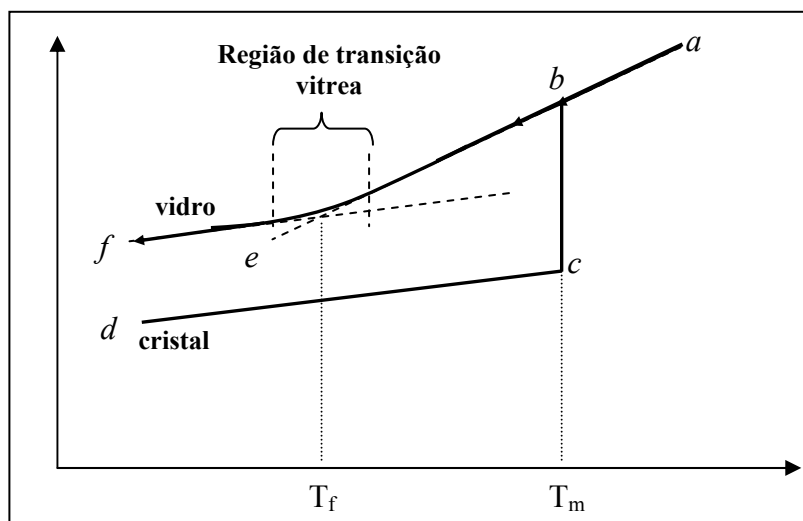


Figura 2.1: Diagrama V-T para um líquido capaz de vitrificar.

Seja um pequeno volume de material em alta temperatura na forma líquida. No resfriamento, este volume gradualmente decresce ao longo do segmento ab , onde o ponto b corresponde à temperatura de fusão T_m de um cristal.

Se a taxa de resfriamento for lenta o sistema tende ao estado de mínima energia, no ponto d (estado cristalino), e o material torna-se um cristal. Porém, se a taxa de resfriamento é alta, a massa de líquido se move a longo do segmento be , onde este é o estado vítreo, ao longo do processo não ocorre descontinuidade no diagrama V-T. O ponto de intersecção entre a extrapolação da linha vítrea f e o segmento be é chamado de temperatura fictiva T_f , onde está é a temperatura onde a estrutura do líquido super resfriado é instantaneamente solidificado se tornando um vidro.^[13]

2.2 – Princípios de Formação de vidros.

Os vidros possuem uma rede atômica tridimensional aleatória. Uma consequência direta dessa aleatoriedade resulta que vidros possuem uma energia interna maior que seu correspondente cristal. Esta diferença de energia é pequena segundo Zachariasen^[12], o que sugere uma estrutura aberta e flexível. Na figura 2.2 é mostrada a estrutura periódica de um cristal e a estrutura aleatória de um sólido desordenado.

Em um cristal iônico, os poliedros de coordenação de oxigênios ao redor dos cátions se ligam por vértices e este tipo de ligação é um dos primeiros quesitos para a realização de uma estrutura aberta e flexível.

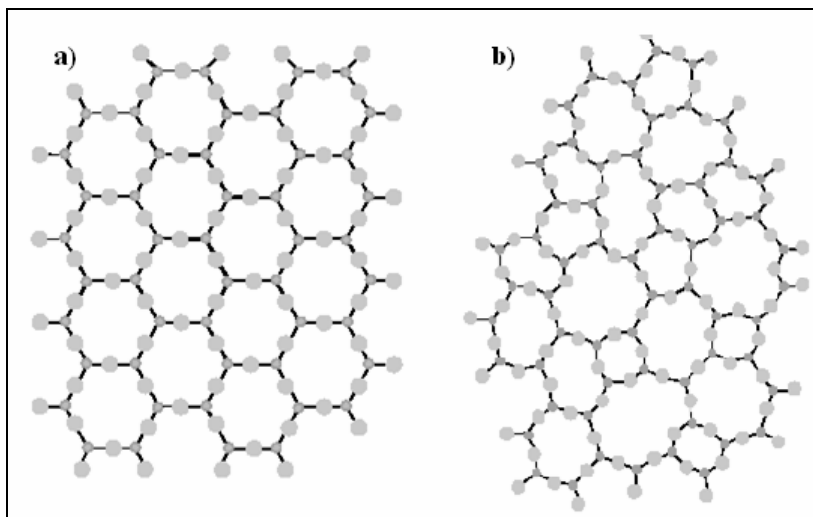


Figura 2.2: a) estrutura periódica do cristal, b) estrutura aleatória de um vidro.

Zachariasen propôs algumas regras a fim de estabelecer o que são os íons formadores e modificadores da rede vítrea.

Os íons formadores de uma rede vítrea apresentam algumas características importantes, como: número de oxigênios de coordenação baixo, as ligações entre os metais (Me) e os oxigênios são tipicamente covalentes e estão conectados por vértices.

Os íons modificadores de uma rede vítrea, também apresentam algumas características importantes, tais como: números de oxigênios de coordenação alto, as ligações entre os metais e os oxigênios são tipicamente iônicas e os poliedros são conectados por vértices, arestas e até faces.

Existem critérios quantitativos para classificar os íons formadores e modificadores. Tais critérios são: intensidade da ligação Me-O, medida a partir da energia de dissociação da molécula MeOⁿ^[14] e intensidade do campo elétrico, ou seja, a força entre as ligações.^[15]

O íons presentes neste trabalho são Pb e Al, que atuam como modificadores da rede vítrea. As ligações estabelecidas entre O e Al são mais fortes que as O e Pb, este fato

pode ser verificado calculando-se o potencial catiônico de ambas as ligações, onde verifica-se que o potencial catiônico para as ligações Al-O e Pb-O são respectivamente: 6 e 1,67. Onde este fato mostra que as ligações Al-O são mais fortes que as Pb-O.

2.3 - Fosfatos: Propriedades, estrutura e ligação química.

Os vidros fosfatos possuem uma rede formada por grupos tetraédricos PO_4 (grupos formadores) estabelecendo ligações covalentes (figura 2.3) e cátions modificadores ligados, usualmente, de maneira mais fraca aos átomos de oxigênio. Na descrição da estrutura e da química destes materiais é conveniente definir o *grau de condensação* de cada grupo fosfato como o número de oxigênios ligando dois átomos de $P^{[1,16]}$. Geometricamente, cada um destes oxigênios (ditos de pontes: O_p) correspondem a um vértice comum a dois tetraedros PO_4 . Assim, o estado de condensação de um fosfato particular é identificado de acordo com o número n de O_p através da notação Q^n ($n = 0, \dots, 3$)^[16]. O estado de conectividade da rede de fosfatos no vidro é caracterizado através da distribuição de espécies Q^n que a compõem. Por outro lado, os cátions modificadores (Me) coordenam os oxigênios não-ponte (O_{np}) dos tetraedros, transferindo carga ao anion fosfato.

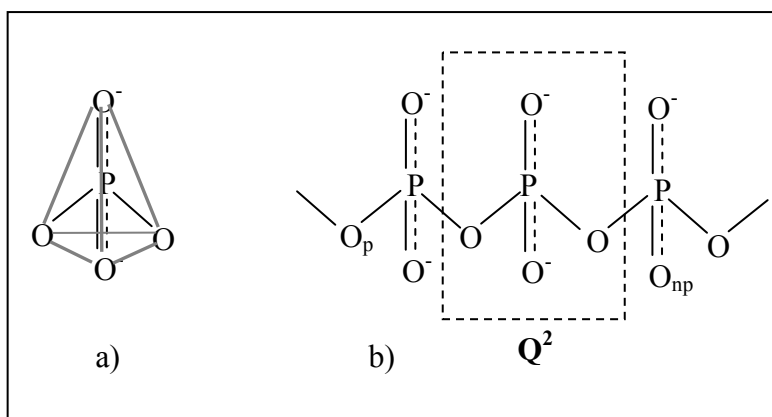


Figura 2.3: a) os traços em cinza mostram o tetraedro fosfato, b) cadeia de fosfatos com tetraedros tipo Q^2

Muitas propriedades macroscópicas do material dependem do grau de condensação da rede de fosfatos, da intensidade das ligações Me-O_{np} e da conectividade entre os anions fosfatos estabelecida pelos modificadores através de ligações P-O-Me-O-P.

2.3.1 - Ligação química e estrutura em fosfatos

Uma descrição primária da estrutura da rede vítrea pode ser obtida fornecendo os seguintes parâmetros:

- a) o grau de condensação dos grupos fosfatos, através da distribuição de Qⁿ
- b) o número de oxigênios de coordenação NC ao redor dos modificadores Me
- c) as formas predominantes de conexão entre os tetraedros PO₄ e os poliedros de coordenação MeO_{NC}, através de pontes P-O-Me.

A distribuição de espécies Qⁿ em vidros fosfatos pode ser explicada em inúmeros casos através do modelo proposto por Van Wazer^[1]. Partindo da composição ultrafosfato (P₂O₅), que é a de maior condensação possível em fosfatos (Q³ = 100%), a adição de um óxido produz uma despolimerização da estrutura devido ao aumento da razão [O/P]. Por exemplo, para o caso de um óxido alcalino Me₂O o processo pode ser descrito através da pseudo-reação $2Q^n + Me_2O \rightarrow 2Q^{n-1}$, que permite calcular facilmente as populações de Qⁿ em função da composição^[1,17]. A distribuição resultante é de tipo binário: somente duas espécies Qⁿ compõem a rede vítrea numa dada concentração. Isto é observado não somente em *vidros binários*, senão também em sistemas mais complexos^[18]. Eventualmente, pode existir uma *reação de desproporção* do tipo $2Q^n \rightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ quando algum dos cátions também atua com caráter de formador, causando uma maior distribuição de espécies Qⁿ^[17]. Alguns dos parâmetros relevantes para descrever o efeito dos modificadores sobre a organização da rede

de fosfatos são: a valência v do íon Me, o potencial catiônico efetivo* (definido como a carga iônica Z dividida pelo raio iônico efetivo a na ligação Me-O^[19,20]) e os valores possíveis para o número de coordenação NC. Uma questão básica a ser respondida, com relação ao item (c) mencionado acima, é quantos grupos fosfatos diferentes estão envolvidos na esfera de coordenação do cátion Me, ou equivalentemente, quantos O_{np} de um tetraedro particular serão coordenados por um *mesmo* íon Me^{v+}. Dependendo destas condições, a rede vítrea pode ser formada por tetraedros compartilhando vértices com poliedros MeO_{NC}, ou arestas ou faces, em ordem de conectividade crescente.

Para o caso dos sistemas de fosfatos binários, do tipo Me_{v/2}O – P₂O₅, Uwe Hoppe propôs um modelo estrutural da rede vítrea que permite correlacionar as propriedades da ligação Me-O com a estrutura de curto e médio alcance^[21]. Partindo da composição ultrafosfato e incrementando a concentração de Me_{v/2}O, Hoppe e colaboradores determinaram a existência de três regimes estruturais, descritos sucessivamente em ordem de concentração crescente de Me_{v/2}O^[21]:

I) **Despolimerização da rede de fosfatos e repolimerização por pontes P-O-Me:** A adição do óxido aumenta a razão [O/P], gerando unidades Q² e são estabelecidas pontes P-O-Me através de O_{np} dos grupos Q². A esfera de coordenação do Me envolve também oxigênios terminais (P=O) dos grupos Q³, os quais apresentam uma leve localização de carga negativa^[21]. O Me atua com máximo NC. A conexão entre tetraedros P e poliedros Me é através de arestas (para baixa concentração de Me) e vértices (maiores concentrações de Me) (figura 2.4a).

II) **Final da repolimerização P-O-Me:** para uma certa concentração de Me_{v/2} todos os oxigênios pontes já foram coordenados por íons Me^{v+}, e a rede está formada por tetraedros e poliedros compartilhando unicamente vértices (figura 2.4b). Neste regime,

* Alternativamente, pode ser conveniente considerar a força de ligação Z/a^2 em lugar do potencial.

o aumento da concentração de Me é possível somente através da redução no NC. Ainda não existem contatos Me-O-Me; esta condição é desfavorecida frente a redução de NC. A densidade de empacotamento atinge um mínimo no limite superior deste regime.

III) **Pontes Me-O-Me**: quando o número de O_p disponíveis é menor que o mínimo NC estável para o íon Me, o incremento na concentração de Me é possível unicamente se os poliedros de coordenação MeO_{NC} compartilham vértices, arestas ou até faces, formando pontes Me-O-Me (figura 2.4c). A densidade de empacotamento aumenta progressivamente.

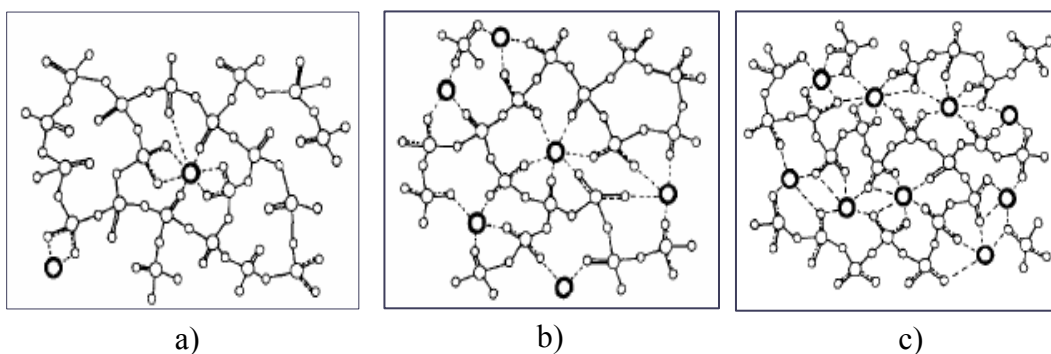


Figura 2.4: a) Regime I, b) Regime II, c) Regime III.

Estes regimes envolvem modificações substanciais da organização da rede a curto e médio alcance, ditas de *reconstruções*, que causam variações nas propriedades do vidro. Hoppe identificou duas reconstruções de importância em fosfatos binários monovalentes e bivalentes^[21]. A primeira acontece quando os grupos Q^2 passam a compartilhar vértices em lugar de arestas com os Me^{v+} , ou seja que os O_{np} de grupos Q^2 são coordenados por dois cátions Me *diferentes*. Esta reconstrução explica satisfatoriamente as anomalias observadas experimentalmente nas dependências composicionais das vibrações $P=O$ e no desaparecimento do desdobramento no primeiro pico de difração de RX ^[22-25]. A segunda reconstrução corresponde à transição do regime II ao III, onde é observado o mínimo na densidade de empacotamento do vidro e ocorre ao redor do valor crítico $y_c = v/(NC - v)$

para a razão molar $y = Me_{2/v}O/P_2O_5$, sendo NC o mínimo número de coordenação para o Me estabilizado no sistema^[21,26]. É possível neste caso prever como a valência do Me influencia no regime estrutural da rede, com drásticos efeitos sobre o comportamento das propriedades com a composição.

Implicitamente, os regimes estruturais observados permitem inferir critérios semi-empíricos de preferência para as ligações Me-O efetivamente estabelecidas em ultrafosfatos, os quais podem ser formulados da seguinte forma^[21]:

- (i) o Me atua com seu máximo NC compatível com a concentração do O_{np}
- (ii) os poliedros de coordenação MeO_{NC} compartilharão arestas ou vértices com tetraedros fosfatos:
 - a. Arestas: para concentrações baixas de Me
 - b. Vértices: para maiores concentrações de Me (e maior número de O_{np} disponíveis)
- (iii) A formação de pontes Me-O-Me não é favorecida: se a razão de O_{np}/Me não é suficientemente alta, a condição (i) é relaxada e NC diminui tanto como o sistema permita estabilizar.

A condição (ii).b pode ser expressa de maneira equivalente:

(ii) b. Desde que a razão O_{np}/Me seja suficientemente alta, os tetraedros Q^2 estabelecem ligações dos seus dois O_{np} com dois cátions Me^{v+} diferentes.

Estas condições de ligação impõem uma ordem de curto alcance particular, que determina o tipo de conectividade entre grupos fosfatos e formadores. Variando a composição do sistema, a impossibilidade de satisfazer alguma de estas condições determina uma reconstrução estrutural na rede. A importância da proposta de Hoppe radica na possibilidade de estabelecer, em linhas gerais, a estrutura de curto e médio alcance em vidros fosfatos em base ao conhecimento da estequiometria e das propriedades do modificador.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização do sistema vítreo *Pb-Al* metafosfato, sendo elas: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espalhamento Raman e técnicas complementares como: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Difração de Raios (DRX), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Densimetria pelo método de Arquimedes.

3.1 - Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção serão tratadas somente os conceitos relativos às interações de spin nuclear. Em apêndice está a parte relativa à teoria básica em RMN

3.1.1 - Introdução

Ressonância Magnética Nuclear diz respeito ao acoplamento magnético entre o momentum magnético do núcleo estudado, com um campo magnético externo aplicado. A primeira condição para que ocorra este acoplamento é que o núcleo possua momentum angular de spin diferente de zero, pois, núcleos com momentum angular igual a zero não possuem momentum magnético.

O termo ressonância implica que a absorção da radiação eletromagnética ocorre quando a frequência coincide com a frequência de transição entre os possíveis estados

de energia assumidos por uma determinada espécie nuclear na presença de um campo magnético estático externo.

Uma das razões do impacto da Ressonância Magnética na Física e na Química esta na habilidade de fornecer informações sobre o ambiente ao redor do núcleo em estudo^[27].

3.1.2 – Teoria Básica de RMN

Um sistema magnético com um núcleo consiste em muitas partículas acopladas em um dado estado. O núcleo possui um momentum magnético total $\vec{\mu}$ e um momentum angular total \vec{J} . Podendo ser escritos como:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (3.1)$$

onde γ é um escalar chamado de fator giromagnético.

Quanticamente, $\vec{\mu}$ e \vec{J} são tratados como operadores, supondo que seja definido um operador momentum angular da seguinte forma:

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad (3.2)$$

Com a aplicação de um campo magnético externo \mathbf{H} sobre um spin nuclear, ocorre um desdobramento dos níveis de energia desse spin, que é chamado de desdobramento Zeeman, devida à interação do momentum magnético nuclear com o campo \mathbf{H} . Supondo que o campo esteja sendo aplicado ao longo da direção z, temos que, a Hamiltoniana é:

$$H = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (3.3)$$

Cujos autovalores da Hamiltoniana são:

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad (3.4)$$

Para o caso de um spin, com $I = 1/2$, existem dois níveis de energia representados na figura 3.1, cuja diferença é:

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (3.5)$$

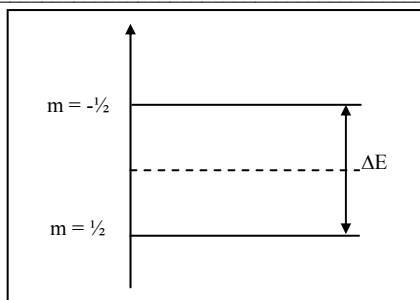


Figura 3.1 : Níveis de Energia de um spin com $I = 1/2$.

Dessa forma é possível induzir transições entre estados de spins através da radiação eletromagnética, assim substituindo a equação 3.5 na relação de Planck, $\Delta E = \hbar\omega$, temos:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (3.6)$$

que é a condição fundamental de ressonância, para que ocorram transições entre os níveis nucleares de energia, onde ω_0 é chamado de frequência de Larmor. Nota-se que a constante de Planck desapareceu da equação de ressonância, este fato sugere que este resultado esperado na mecânica quântica comporte-se classicamente segundo o teorema de Ehrenfest.^[28]

3.1.3 – Interações do Spin Nuclear em Sólidos

Em um sólido, sob a visão da RMN, as interações entre os spins nucleares e a sua vizinhança (ambiente químico), ocorrem através do seu momentum magnético de spin e do momentum quadrupolar elétrico. Estas interações possuem um caráter anisotrópico, ou seja, dependem da orientação dos seus eixos cristalográficos em relação ao campo magnético externo. Estas interações são as que determinam a forma do espectro de RMN (posição e largura das linhas), dando informações importantes sobre a geometria, estrutura e movimentos moleculares em um sólido.

Todas estas interações podem ser descritas como componentes da Hamiltoniana de spin total de um conjunto de spins I sob a ação de um campo magnético estático externo B_0 .

Distinguindo primeiramente as interações de spin nuclear entre campos externos e os campos internos, temos que:

$$\begin{aligned} H &= H_{ext} + H_{int} \\ H_{ext} &= H_Z + H_{rf} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sendo H_Z e H_{rf} interações Zeeman com os campos B_0 e B_{rf} respectivamente.

As interações internas são: dipolar H_D , desvio químico H_{DQ} , quadrupolar H_Q e acoplamento J H_J . Pelo fato das interações internas serem muito menores que o campo magnético externo B_0 , estas podem ser tratadas como perturbações da interação Zeeman.

$$H_{int} = H_D + H_{DQ} + H_Q + H_J \quad (3.8)$$

Somente serão abordadas as interações de desvio químico e quadrupolar neste capítulo, pois, apenas estas são relevantes no estudo dos sistemas considerados neste trabalho.

3.1.3.1 – Desvio Químico

Os elétrons ao redor de um núcleo sentem o campo magnético externo usado no experimento de RMN, produzindo um campo magnético que contribui com o campo total sentido pelo núcleo, fazendo com que ocorra uma mudança na frequência de ressonância do núcleo. Esta interação, devida a este campo secundário produzido pelos elétrons ao redor do núcleo, é chamada de *desvio químico*, cujo efeito é descrito como uma blindagem.

A determinação do desvio químico é uma ferramenta poderosa na caracterização e determinação da estrutura de materiais, pois, tal interação leva a deslocamentos em frequências de ressonância que são um reflexo do ambiente químico ao redor do núcleo de um átomo.

De maneira geral a distribuição eletrônica ao redor de um núcleo em uma molécula não possui uma simetria esférica, dessa forma a blindagem depende da orientação dos núcleos em relação ao campo externo aplicado, da seguinte forma:

$$\mathbf{B}_{DQ} = \vec{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3.9)$$

onde o termo $\vec{\sigma}$ é chamado de *tensor de blindagem*. O tensor de blindagem pode ser descrito da seguinte forma:

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Dessa forma a Hamiltoniana de desvio químico que descreve o acoplamento dipolar magnético do $\vec{\mu}_{nuclear}$ com o campo de blindagem resulta:

$$\begin{aligned} H_{DQ} &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_{DQ} \\ H_{DQ} &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

É possível encontrar um sistema de coordenadas onde o tensor de blindagem seja da forma diagonal, este sistema é chamado de *sistema de eixos principais* (SEP ou PAS do inglês *Principal Axis System*)^[28]. Em geral, este sistema de coordenadas não coincide com o sistema de coordenadas convencional, o sistema laboratório, definido pela direção do campo magnético aplicado externamente

A Hamiltoniana de desvio químico no SEP é:

$$\begin{aligned} H_{DQ} &= I_z \omega_{DQ} \\ \omega_{DQ} &= -\omega_0 \sigma_{iso} - \frac{\omega_0 \Delta}{2} \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\} \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde ϕ e θ são os ângulos de Euler entre o SEP e sistema do laboratório e σ_{iso} , Δ e η , são chamados de desvio isotrópico, parâmetro de anisotropia e parâmetro de assimetria respectivamente e são da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sigma_{iso} &= \frac{\sigma_{xx}^{PAS} + \sigma_{yy}^{PAS} + \sigma_{zz}^{PAS}}{3} \\ \Delta &= \sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso} \quad \text{e} \quad \eta = \frac{\sigma_{xx}^{PAS} - \sigma_{yy}^{PAS}}{\sigma_{zz}^{PAS}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

A Hamiltoniana total do sistema é da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = H_z + H_{DQ}$$

$$\mathbf{H} = -I_z \omega_0 - \underbrace{I_z \omega_0 \sigma_{iso}}_{\text{isotrópico}} + I_z \underbrace{\left(\frac{\omega_0 \Delta}{2} \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\} \right)}_{\text{anisotrópico}} \quad (3.14)$$

O desvio com relação a ω_0 depende da orientação do SEP. Portanto depende da orientação das ligações químicas ao redor da espécie ressonante com relação ao campo externo aplicado. Na figura 3.2, pode se observar o desvio de frequência causado pela interação de desvio químico.

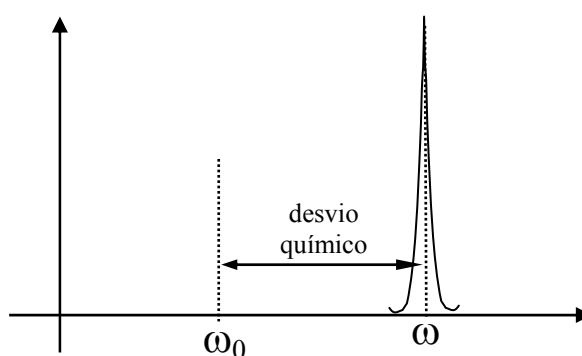


Figura 3.2: A variação da frequência de ressonância natural do núcleo no espectro de RMN devido ao desvio químico

Um policristal é formado por um conjunto de pequenos cristais (cristalitos), cujos eixos cristalográficos referente a cada cristalito possuem uma orientação inteiramente aleatória em relação ao campo magnético externo usado em um experimento de RMN. Dessa forma cada cristalito possui o SEP orientado de maneira diferente em relação ao sistema do laboratório, tendo, portanto diferentes ângulos de Euler, o que acarreta em diferentes frequências de ressonância no espectro de RMN, o espectro resultante é chamado de *padrão de pó*, que é a superposição das linhas de ressonância individuais de todos os cristalitos. Na figura 3.3 podemos observar os padrões de pó resultantes da interação de desvio químico para diferentes valores do parâmetro de assimetria, de uma amostra policristalina com um único sítio magneticamente não equivalente, com as orientações do tensor $\tilde{\sigma}$ para cada cristalito definidas pela equação 3.12. Nota-se que o efeito sobre o espectro é o deslocamento com relação à frequência de Larmor.

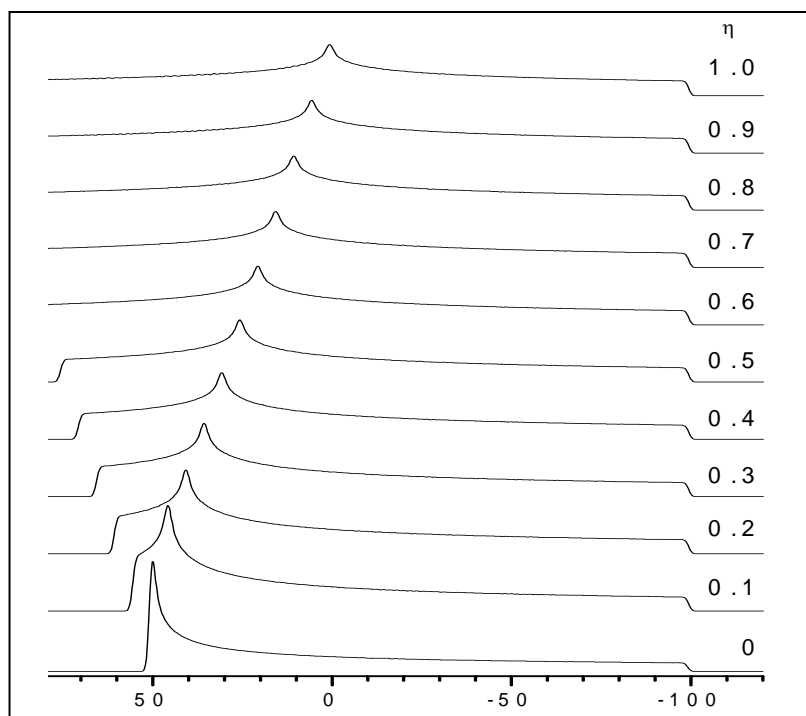


Figura 3.3: Padrões de pó para anisotropia de desvio químico simulados com parâmetro de assimetria variando de 0 até 1

Outro parâmetro importante para o espectro do padrão de pó é a anisotropia, que é uma característica própria do estado sólido da amostra e causa alargamentos no espectro para amostras policristalinas. A anisotropia devido à interação de desvio químico é apenas um exemplo particular, pois, outras interações de spin que apresentem dependência de orientação de alguma propriedade vinculada com a ligação química de maneira tensorial ou vetorial, também apresentam um comportamento anisotrópico, como por exemplo a interação quadrupolar elétrica.

3.1.3.2 – Acoplamento Quadrupolar Elétrico

A energia eletrostática de uma distribuição de cargas, como prótons em um núcleo, não pode ser adequadamente descrita apenas em termos de uma simples especificação da carga elétrica total. Uma descrição apropriada requer uma expansão da função distribuição de carga em séries de multipolos.^[29]

Todo núcleo com spin maior que $\frac{1}{2}$ necessariamente possui um momento quadrupolar elétrico, pois a densidade de carga elétrica não é esfericamente simétrica^[30]. Portanto, um núcleo com spin maior que $\frac{1}{2}$ não interage apenas com o campo magnético aplicado e todo campo magnético local, mas também com o gradiente de campo elétrico presente na posição do núcleo.

A interação quadrupolar se deve ao fato que o núcleo não possui simetria esférica ($I > \frac{1}{2}$), sua forma agora se parece mais com uma elipsóide, como pode ser observado na figura 3.4.

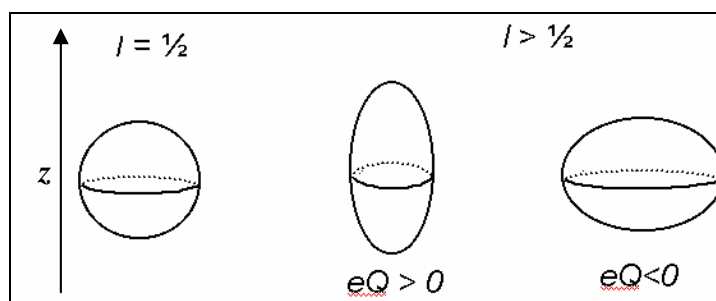


Figura 3.4: Representação geométrica de núcleos com spin $I = \frac{1}{2}$ e $I > \frac{1}{2}$

Para altos campos magnéticos a interação quadrupolar é uma perturbação da Hamiltoniana Zeeman e de maneira geral seu efeito anisotrópico é mais forte que na interação de desvio químico. A intensidade da interação depende da magnitude do momento quadrupolar e do gradiente de campo elétrico. A Hamiltoniana Quadrupolar pode ser escrita na forma tensorial^[29]:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \vec{I} \cdot \vec{V} \cdot \vec{I} \quad (3.15)$$

onde o termo eQ representa o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e \vec{V} é o tensor que representa as componentes do gradiente do campo elétrico no sítio do núcleo. Em coordenadas cartesianas.

$$V_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial r_j} \quad (3.16)$$

$r_j = x, y, z$ e $j=1,2,3$

De maneira análoga à interação de desvio químico, o tensor \vec{V} pode ser escrito de forma diagonal em seu sistema de eixos principais (SEP).

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_i (3I_i^2 - I^2) V_{i,i}^{SEP} \quad (3.17)$$

É conveniente definir três parâmetros: η , eq e ω_Q , sendo o parâmetro de assimetria, valor principal do gradiente de campo elétrico e a frequência quadrupolar respectivamente, reescrevendo a Hamiltoniana temos:

$$\eta = \frac{V_{yy}^{SEP} - V_{xx}^{SEP}}{V_{zz}^{SEP}}, \quad eq = \vec{V}_{zz}^{SEP} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad \text{e} \quad \omega_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad (3.18)$$

$$H_Q = \omega_Q \times \left[\frac{3I_z^2 - I^2 + e^{-1} \eta (I_x^2 - I_y^2)}{4I(2I-1)} \right]$$

Os eixos do SEP são escolhidos convencionalmente de modo que $V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$.

Como já fora dito anteriormente, para altos campos magnéticos, a interação quadrupolar pode ser considerada uma perturbação da Hamiltoniana Zeeman e portanto os autovalores da energia podem ser calculados utilizando teoria de perturbação. Dessa forma a correção quadrupolar da energia total do spin nuclear será:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} \quad (3.19)$$

O primeiro termo corresponde à energia Zeeman, o segundo termo é a correção em primeira ordem e o terceiro termo é a correção em segunda ordem que é da seguinte forma:

$$E_m^{(0)} = -\gamma \hbar B_0 m$$

$$E_m^{(1)} = \frac{\omega_Q [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi] (3m^2 - I(I+1))}{8I(2I-1)} \quad (3.20)$$

$$E_m^{(2)} = \sum_{m \neq m'} \frac{|\langle m' | H_Q | m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}}$$

Portanto as frequências de ressonância são definidas por:

$$\omega_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \omega_0 + \omega_m^{(1)} + \omega_m^{(2)} + \dots \quad (3.21)$$

Em primeira ordem a linha de ressonância se desdobra em $2I$ componentes, com intensidade relativa das transições $m \leftrightarrow m - 1$ igual a $I(I + 1) - m(m - 1)$. Para spins semi-inteiros, a frequência da transição central $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ não é deslocada em primeira ordem pela interação quadrupolar, entretanto as frequências das outras transições são deslocadas, produzindo um desdobramento do espectro com linhas satélites simetricamente disposta em torno da linha central.

Para o caso de um spin $3/2$, considerando por simplicidade simetria axial $\eta = 0$, temos a presença de três linhas, sendo uma central devido a transição $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ e duas linhas satélites devido as transições $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $3/2 \leftrightarrow 1/2$, como pode ser observado na figura (3.5) ^[32,33]. As frequências de ressonância serão:

$$\omega_0 = \omega_{1/2} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}, \quad \omega_{\pm 3/2} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \mp 2\Delta \quad (3.22)$$

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{4h} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

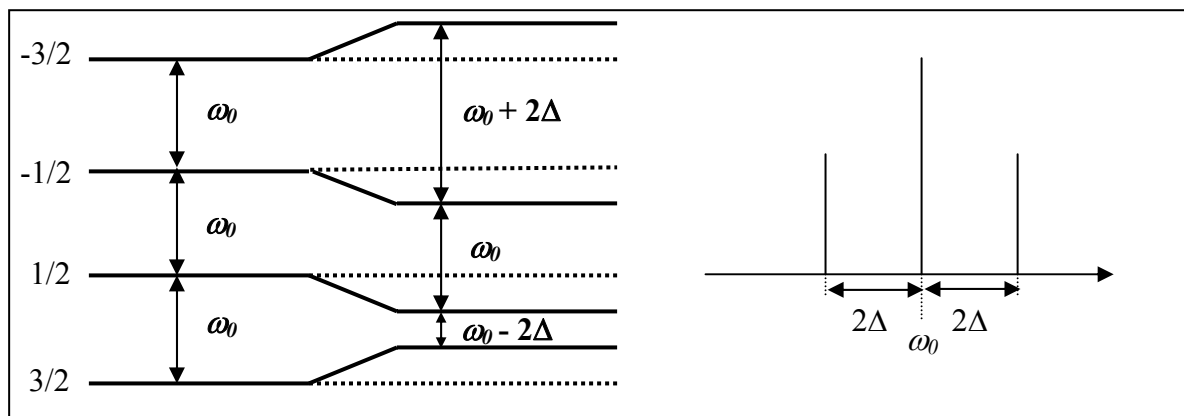


Figura 3.5: a) Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia de um spin $I = 3/2$ com correções de 1ª ordem, b) espectro de um cristal simples.

Utilizando a teoria de perturbação de segunda ordem a correção na frequência de transição para a linha central é dada por^[28]:

$$\omega_Q^{(2)} = \frac{\omega_Q^2 \hbar}{48I^2(2I-1)^2 \omega_0} \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta \left[\left(\frac{27}{8} - \frac{9}{2} I(I+1) \cos^2 \theta \right) + \frac{3}{8} - \frac{I(I+1)}{2} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{\eta^2}{6} \left[\begin{aligned} & 3 - 4I(I+1) - \left(\frac{3}{2} - 2i(I+1) \cos^2 \theta \right) - \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{27}{8} - \frac{9}{2} I(I+1) \right) (\cos^2 2\varphi (\cos^2 \theta - 1)^2) \right] \right] \right\} \quad (3.23) \end{aligned}$$

Portanto observa-se que tanto as linhas satélites como a linha central são interações anisotrópicas devida sua dependência angular com os ângulos de Euler. Da mesma forma que a interação de desvio químico, para uma amostra policristalina a interação de acoplamento quadrupolar elétrico produz alargamentos, como pode ser observado na figura 3.6. Padrões de pó para diferentes valores do parâmetro de assimetria, para as transições das linha satélites e da linha central.

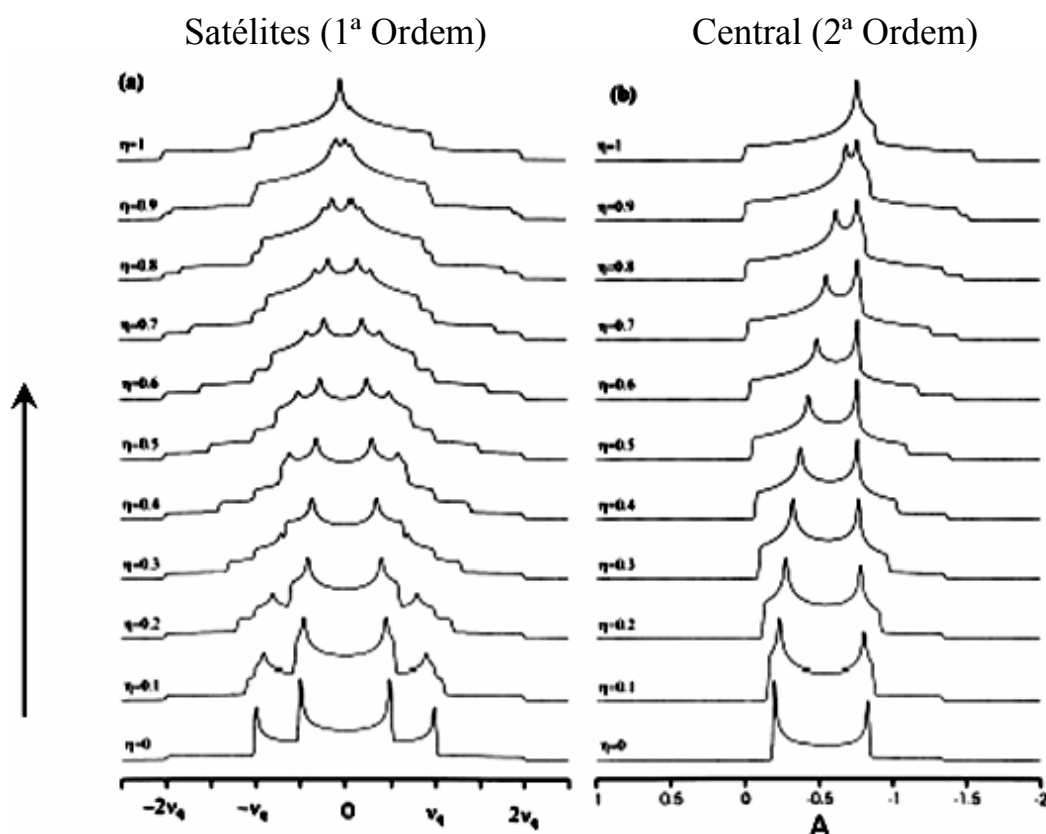


Figura 3.6: Padrões de pó simulados com o parâmetro de assimetria variando de 0 até 1, onde estão ilustradas as transições das a)linhas satélites e b)linha central. Reproduzido da referencia 34.

3.1.4 – Técnicas de RMN

A espectroscopia por Ressonância Magnética em sólidos visa obter informações sobre a estrutura e dinâmica a escala atômica. Porém, as linhas de ressonância em sólidos são alargadas devido as anisotropias das interações de spin, fato que causa uma perda de resolução espectral. O objetivo da RMN de alta resolução é justamente eliminar esta componente anisotrópica das interações (desvio químico, acoplamento quadrupolar elétrico), de modo a obter apenas a componente isotrópica, onde a frequência de transição já não dependa dos ângulos de orientação dos tensores de interação.^[35] Esta componente isotrópica é de grande valia (não depende da orientação da ligação química), pois, a partir delas é possível identificar sítios estruturais diferentes ao redor do núcleo analisado, ainda em amostras policristalinas ou vítreas.

Nesta seção serão tratadas duas técnicas de RMN de alta resolução: a técnica de rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS, do inglês Magic Angle Spinning) e a técnica de triplo quantum MAS (3Q-MAS, do inglês Triple Quantum MAS), a fim de eliminar respectivamente as anisotropias das interações de desvio químico e acoplamento quadrupolar elétrico. Será apresentada também uma técnica de RMN de baixa resolução: a técnica de VOCS (do inglês, Variable Offset Cumulative Spectroscopy), utilizada para medir espectros de RMN de largura muito maior que o espectro de irradiação de *rf*.

3.1.4.1 – Ângulo Mágico - MAS

Esta técnica consiste em aplicar uma alta rotação macroscópica da amostra em torno de um eixo R (figura 3.7) a fim de eliminar a parte anisotrópica da interação de desvio químico. Na seqüência será explicado com esta rotação elimina a anisotropia de desvio químico.

A anisotropia da interação de desvio químico apresenta uma dependência angular $(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin 2\varphi \sin^2 \theta)$. A alta rotação do tensor de interação faz com que o ângulo polar do tensor médio temporal seja o ângulo θ do eixo de rotação R (fig 3.7), fazendo este tensor axialmente simétrico, com $\bar{\eta} = 0$ e dessa forma sem a dependência azimutal.

A rotação coerente em torno de um eixo inclinado que faz um ângulo β com o campo magnético externo (figura 3.7) com a frequência de rotação ω_r , define para cada vetor principal do SEP uma função geométrica do tipo:

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) (3 \cos^2 \chi - 1) \quad (3.24)$$

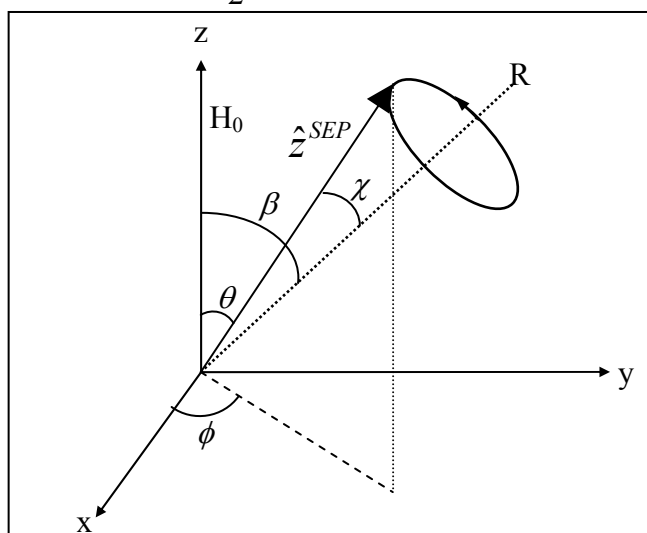


Figura 3.7: Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo β em relação a H_0

Em um sólido rígido o parâmetro χ , é fixo, embora possa assumir todos os valores possíveis se este sólido estiver na forma de pó. Para o caso de $\beta = 54.74^\circ$ o termo dependente de β se anularia e portanto a equação 3.24 também se anularia para qualquer valor de χ . Esta técnica foi proposta a fim de anular a anisotropia da interação de desvio químico, ficando apenas com o desvio químico isotrópico δ_{iso} , porém este fato depende da rotação da amostra e se esta é comparável à largura da banda estática.

Por outro lado a rotação macroscópica da amostra não é suficientemente alta a ponto de ser maior que a largura da anisotropia de desvio químico, dessa forma ocorre o

aparecimento de “bandas laterais” nos espectros de RMN, onde estas bandas são reproduções da linha de ressonância isotrópica e aparecem em múltiplos inteiros da frequência de rotação macroscópica. Estas bandas apresentam dependências com os parâmetros de assimetria (η) e anisotropia (Δ), dessa forma, Herzfeld-Berger^[57] criaram uma análise gráfica que leva em consideração a intensidade (área debaixo da curva) dessas bandas em relação à linha central de modo a obter os valores desses parâmetros a partir dos experimentos de MAS. A determinação confiável das quantidades relativas à cada banda lateral é de extrema importância para a eficácia deste método.

3.1.4.1.1 – ³¹P - MAS

O δ_{iso} do ³¹P é fortemente sensível ao grau de condensação n da espécie Q^n analisada^[36], deslocando entre -10 a -15 ppm por cada oxigênio ponte O_p ligado ao P . Como a intensidade das linhas de RMN é diretamente proporcional ao número de núcleos nessa ligação química, é possível obter as frações Q^n através da integração numérica do espectro de RMN do ³¹P. Os cátions Me ligados aos oxigênios O_{np} também tem efeito sobre o δ_{iso} de cada Q^n . Quanto maior é a força da ligação O_{np} -Me, menor será a frequência de RMN correspondente^[37], fato que pode ser aproveitado para diferenciar e identificar os ambientes químicos não equivalentes de Q^2 , que diferem nas espécies catiônicas na segunda esfera de coordenação. Para o sistema Pb-Al metafosfato, através dos experimentos de ³¹P-RMN de alta resolução é possível:

- i) Conferir se a rede de fosfatos possui uma única conectividade (estritamente Q^2 para metafosfato) ou existe desproporção (Q^1 e Q^3).
- ii) Para uma conectividade dominante Q^2 , em princípio é possível identificar a presença de fosfatos associados com as duas espécies de cátions, especialmente no caso de *Al*

e *Pb*. A possibilidade de quantificar as frações de ligações P-O-Al e P-O-Pb, tal como no *Na-Al* metafosfato, é muito importante para propor modelos quantitativos da rede vítrea^[21, 38]

3.1.4.1.2 – ²⁷Al – MAS

O ²⁷Al possui um spin nuclear igual a 5/2, devido a este fato este possui um momento de quadrupolo elétrico que causa um alargamento anisotrópico no espectro de RMN, com a aplicação da técnica de MAS é possível eliminar do espectro de RMN parte do alargamento anisotrópico devido à interação de desvio químico. A partir de uma integração numérica dos espectros de ²⁷Al – MAS é possível avaliar as populações de *Al* nas respectivas coordenações e obter o valor de CN médio da seguinte forma^[39],

$$CN_{Al} = \frac{4Al(IV) + 5Al(V) + 6Al(VI)}{Al(IV) + Al(V) + Al(VI)} \quad (3.25)$$

onde os termos *Al(IV)*, *Al(V)* e *Al(VI)* são as intensidades espectrais das linhas associadas aos diferentes ambientes de coordenação.

3.1.4.2 – Triplo Quantum – MAS

A técnica de 3Q-MAS permite eliminar das linhas de ressonância os alargamentos anisotrópicos devidos à interação quadrupolar elétrica de segunda ordem, que não são suprimidos pela técnica de MAS convencional^[34]. A transição de spin de 3Q $m = -3/2 \leftrightarrow m = 3/2$ não está influenciada pelas anisotropias da interação quadrupolar de segunda ordem^[40], porém, não é uma transição diretamente observável devida às regras de seleção ($\Delta m = 1$) para uma grandeza física observável em RMN, o operador I^+ . Através de uma seqüência de dois pulsos é possível a excitação da coerência de 3Q e sua reconversão em coerência observável de ordem –1. O tempo entre pulsos é que determina qual é a evolução da coerência de ordem 3, cujo valor é codificado como um fator de fase no sinal gerado após o segundo pulso, durante o período de tempo de observação do sinal de eco (dimensão temporal

direta). A variação sistemática do tempo de evolução (dimensão temporal indireta) permite reconstruir a evolução temporal completa da coerência de ordem 3, com frequência independente da anisotropia. Desta forma, o experimento de 3Q-MAS fornece um espectro bidimensional onde a frequência indireta é insensível à anisotropia, na dimensão de frequência^[40]. Através da medida das posições das linhas isotrópicas e dos centros de gravidade das projeções sobre a dimensão anisotrópica é possível determinar os parâmetros de interação de spin de cada um dos sítios não equivalentes ocupados pelo núcleo quadrupolar: δ_{iso} e a constante de acoplamento quadrupolar elétrico Cq , que depende diretamente do valor principal eq do tensor de gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo^[40,41]. Eventualmente, se existe uma boa resolução de detalhes no padrão anisotrópico medido no experimento MAS, uma simulação numérica deste espectro permite refinar os valores de δ_{iso} e eq , e determinar o parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico η ^[40].

3.1.4.2.1 – ²⁷Al – 3Q-MAS

Foi utilizada a técnica de alta resolução de RMN 3Q-MAS para o ²⁷Al, para encontrar os parâmetros δ_{iso} e Cq . Os parâmetros de interação de spin δ_{iso} e Cq são os que permitem resolver sítios de ligação diferentes para Al. O número de coordenação afeta fortemente o valor de δ_{iso} , da ordem de –20 ppm por cada O adicional partindo desde coordenação IV até VI^[42]. Por outro lado, a simetria e distorções do poliedro de coordenação afetam principalmente ao valor de eq ^[42]. Ambas grandezas são importantes, pois permitem inferir as propriedades de ligação e agrupamentos formados pelo Al.

3.1.4.3 – Variable offset cumulative spectroscopy (VOCS)

Existe o problema da deposição de *rf* sobre a linha de ressonância, onde a faixa de excitação por *rf* do espectrômetro não consegue abranger-la totalmente, devido ao fato que

a anisotropia causada pelas interações internas no núcleo (desvio químico, dipolar homonuclear), é muito forte (espectro muito largo cerca de 2000 ppm, com é o caso do ^{207}Pb)

A técnica de VOCS é usada a fim de eliminar este problema. A técnica de VOCS se torna muito importante, pois, através dela é possível obter o espectro estático de RMN de um material, a partir de espectros parciais obtidos variando a frequência de ressonância a passos constantes^[43,44].

3.1.4.3.1 – ^{207}Pb - VOCS

A RMN de ^{207}Pb não é uma técnica de rotina no estado sólido, devido à alta anisotropia de desvio químico do Pb^[27,45]. Por este motivo, as linhas de RMN de ^{207}Pb resultam de dezenas ou centenas de KHz de largura e portanto a técnica de MAS é de utilidade limitada, especialmente em vidros^[45]. Assim, em muitas oportunidades resulta conveniente realizar os experimentos em condições estáticas. A análise do espectro estático de ^{207}Pb é mais complexa que em núcleos de baixo número atômico. Isto se deve à alta polarizabilidade da densidade eletrônica que causa grande sensibilidade das componentes do tensor de desvio químico frente a mudanças de ambiente estrutural e químico. Porém é possível distinguir Pb covalente ou iônico e inferir informação sobre a coordenação, a partir da grandeza das anisotropias de desvio químico e das faixas de valores do desvio isotrópico, através de correlações empíricas estabelecidas em cristais de estrutura conhecida^[45]. Uma expressão obtida a partir deste método, válida para $\text{CN} \geq 6$ ^[45], é:

$$\overline{\text{CN}}_{\text{Pb}} = \frac{4122.8 - \overline{\delta}_{\text{iso}}}{349.7} \quad (3.26)$$

onde $\overline{\delta}_{\text{iso}}$ é o desvio químico isotrópico médio.

3.2 – Espalhamento Raman

3.2.1 – Introdução

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Inicialmente foi observado em materiais transparentes, atualmente é aplicado ao estudo de uma vasta gama de diferentes materiais em condições experimentais diversas. Sua versatilidade atual é resultado de progressos que tornaram disponíveis para a experiência aparelhos de altíssima precisão como fontes de luz monocromática com grandes diversidades de comprimentos de onda (lasers ajustáveis), espectrômetros altamente sensíveis (multidispersivos, a transformada de Fourier, redes holográficas), sistemas de detecção especiais (contagem de fótons, arranjo de diodos como CCD) e sistemas automatizados com tratamento de dados.

3.2.2 – Princípios Básicos do Espalhamento Raman

Quando uma amostra é irradiada por luz visível, apenas uma pequena parte é espalhada com orientações da polarização diferentes da orientação da luz incidente. No espectro da luz que deixa a amostra pode-se observar um pico no centro do espectro que é a contribuição dos fótons espalhados elasticamente, o chamado espalhamento Rayleigh; observam-se mais picos correspondentes ao espalhamento inelástico e suas mudanças em frequência normalmente ocorrem em duas partes separadas do espectro. Os picos mais próximos à frequência da luz incidente (1 a 10 cm^{-1}) aparecem devido ao espalhamento Brillouin, e é resultado do espalhamento por fônons acústicos. Os picos na região de mais altas frequências são devido ao espalhamento Raman e são resultado do espalhamento inelástico da luz por fonons ópticos ou por vibrações internas em casos de cristais moleculares.

A contribuição inelástica esta subdividida em duas faixas de frequências:

- *Componentes Stokes* cuja frequência ω_S é menor que a frequência da luz incidente,
- *Componentes Anti-Stokes* cuja frequência ω_{AS} é maior que a frequência da luz incidente.

Cada fóton espalhado na componente Stokes está associado com o ganho de um quantum de energia $\hbar\omega$ pela amostra (equação 3.27) e na componente Anti-Stokes está associado com a perda de um quantum de energia $\hbar\omega$ pela amostra (equação 3.28):

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i - \hbar\omega_S \quad (3.27)$$

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_{AS} - \hbar\omega_i \quad (3.28)$$

onde $\hbar\omega_i$ e $\hbar\omega_e$ referem-se a um quantum de energia incidente e espalhada na amostra respectivamente.

Na figura 3.8 é apresentado um diagrama onde é possível observar o espectro com as contribuições elástica (Rayleigh) e inelástica (Brillouin e Raman)

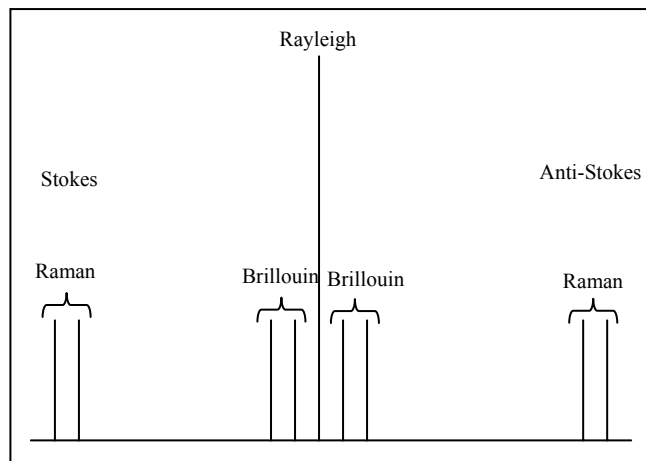


Figura 3.8: Diagrama da distribuição do espalhamento da luz em função da frequência.

3.2.2.1 – Teoria Macroscópica

Quando um cristal é submetido a um campo elétrico, os elétrons oscilam em torno do núcleo, provocando um momento de dipolo induzido^[47]. Para pequenos campos, o momento de dipolo induzido é proporcional à intensidade do campo:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{\alpha}\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (3.29)$$

onde α é o tensor polarizabilidade do cristal.

Em um ponto r do cristal o campo elétrico de uma onda plana monocromática propagando-se na direção de k_i é dado por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (3.30)$$

onde \vec{E}_0 é a amplitude do campo elétrico e ω_i é a frequência de radiação. Se os átomos do cristal estiverem vibrando com uma frequência ω_p , o deslocamento nuclear é dado por:

$$Q_p(\vec{r}, t) = Q_{p0} \cos(\omega_p t - \vec{q}_p \cdot \vec{r}) \quad (3.31)$$

onde Q_{p0} é a amplitude vibracional e \vec{q}_p é o vetor de onda que define a direção de propagação dessas vibrações.

O momentum de dipolo induzido em primeira ordem é:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \vec{E}_0 \sum_p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_p} \right)_0 Q_p \cos \left[(\omega_i \mp \omega_e) t - (\vec{k}_i \pm \vec{q}_p) \cdot \vec{r} \right] \quad (3.32)$$

O primeiro termo corresponde à contribuição elástica (Rayleigh) e o segundo termo corresponde ao processo do espalhamento Raman.

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na interação radiação-matéria. Ela pode ser descrita como uma técnica de análise onde são estudadas as correlações entre as propriedades de um feixe de luz incidente e aquelas do feixe de luz espalhado inelaticamente pela amostra. O feixe de luz incidente (espalhado) é caracterizado por quatro parâmetros: frequência ω_i (ω_e), vetor de onda \vec{k}_i (\vec{k}_e), polarização \vec{e}_i (\vec{e}_e) e intensidade I_i (I_e). A interpretação de um experimento Raman consiste em fazer a ligação entre esses vários parâmetros e as propriedades do material. Esta correlação pode ser traduzida pelas leis de conservação e pelas regras de seleção descritas na teoria microscópica do espalhamento Raman.

3.2.2.2 – Teoria Microscópica

3.2.2.2.1 – Lei da Conservação

A partir da teoria macroscópica obtém-se que os espalhamentos Stokes e anti-Stokes ocorrem com a mesma intensidade. De fato isto não ocorre e a explicação só é alcançada via teoria microscópica.

O espalhamento de luz é interpretado como sendo a análise da radiação emitida por um conjunto de dipolos induzidos no interior da matéria pelo campo elétrico da radiação incidente. Admitindo apenas que os elétrons sentem os campos elétricos de altas frequências (aproximação adiabática), então o fenômeno de espalhamento está intimamente ligado à polarizabilidade eletrônica $\vec{\alpha}$, propriedade tensorial dos materiais. O espalhamento está relacionado com a modulação, espacial e temporal, desta quantidade $\delta\vec{\alpha}(\vec{r}, t)$.

As variações temporal (ω) e espacial (\vec{k}), dessa modulação são regidas por duas leis de conservação de energia e de momentum:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_i - \hbar\omega_e &= \hbar\omega \\ \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_e &= \hbar\vec{k} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Se $\omega = 0$, o espalhamento é elástico e é denominado espalhamento Rayleigh. Se $\omega \neq 0$, o espalhamento é inelástico e é denominado espalhamento Raman, se $\omega > 0$, o espalhamento é do tipo Stokes, se $\omega < 0$, o espalhamento é do tipo anti-Stokes.

Se a variação na modulação é pequena em comparação à radiação incidente ($\omega \ll \omega_i$), temos que:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_e &\simeq \hbar\omega_i \\ k_i &\simeq k_e = \frac{2\pi}{\lambda_i} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Para um comprimento de onda muito grande comparado com as distâncias interatômicas a , tem-se:

$$\frac{2\pi}{k_{\max}} \gg a \quad (3.35)$$

o espalhamento Raman de primeira ordem excita apenas fônons com frequências próximas ao centro da zona de Brillouin.

3.2.2.2.1 – Regras de Seleção

A partir de considerações sobre a simetria do material e sobre as polarizações das radiações incidente e espalhada, as regras de seleção permitem prever se o espalhamento Raman para um dado modo de vibração é observável.

As regras de seleção foram estabelecidas por Loudon^[47] e determinadas associando-se a cada representação irredutível das componentes do tensor susceptibilidade a uma matriz \vec{R} , denominada tensor Raman. Seu calculo consiste na procura das condições de simetria e geometria de realização do espalhamento de forma que a seção de choque não seja nula. Se a coordenada normal associada a um modo de vibração possuía a mesma simetria que uma das representações do tensor Raman, diz-se então que um modo é Raman ativo. Assim, para que haja atividade Raman é necessário que pelo menos uma das componentes do tensor de susceptibilidade seja não nula na configuração desejada.

A intensidade de um sinal de Raman depende da polarização das radiações incidente (\vec{e}_i) e espalhada (\vec{e}_s):

$$I_R \propto |\vec{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (3.36)$$

A análise experimental das intensidades Raman, assim como em todas as medidas ópticas, é muito difícil, principalmente quando as intensidades estão sendo analisadas em valores absolutos^[48].

3.2.3 – Espectroscopia Raman

O espectro de fônons de um material é sensível à substituição atômica quer por efeito de massa, de mudança de simetria local ou global e pelo tipo das ligações químicas. No primeiro caso, as frequências dos modos normais de vibração do sólido variam inversamente com a massa atômica do átomo substituto. No caso de a substituição atômica induzir mudanças de simetria, quer local ou global, podem ocorrer mudanças drásticas no espectro Raman, com o surgimento/desaparecimento de modos vibracionais ativos no espalhamento Raman. Quanto ao tipo de ligação química através da qual o átomo substituto se liga à rede hospedeira, duas possibilidades se apresentam:

- i) *comportamento a um modo*, em que o espectro vibracional preserva o mesmo número de modos ativos no espalhamento Raman, mas cujas frequências variam com a concentração do átomo substituto;
- ii) *comportamento a dois modos*, em que as duas sub-redes podem vibrar de forma quase independente, porém acopladas.

De um modo geral o comportamento a um modo ocorre quando a interação entre os átomos possui componentes de forças de longo alcance, como as Coulombianas, enquanto que o comportamento a dois modos ocorre quando as interações são de curto alcance como no caso de ligações covalentes.

A partir do espectro Raman é possível observar se a substituição atômica de Pb por Al causa o aparecimento ou desaparecimento de algum modo normal de vibração e também como a frequência dos modos vibracionais variam com esta substituição atômica. A identificação dos modos vibracionais Raman^[49,50] relativos a cada espécie Q^n é de suma importância para validar modelos quantitativos de rede.

3.3 – Técnicas Complementares

Foram utilizadas quatro técnicas complementares: EDX, DRX, DSC e densimetria; a fim de verificar a estequiometria das amostras (EDX e DRX), e também obter dados sobre as características macroscópicas das amostras: temperatura de transição vítrea T_g (DSC) e densidade (densimetria).

Nas seções seguintes serão descritas estas técnicas de maneira introdutória.

3.3.1 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX, do inglês Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), é uma técnica onde a amostra é irradiada por um feixe eletrônico de alta energia (5 a 30 keV) finamente focalizado. A interação do feixe de elétrons com a amostra causa a liberação de elétrons secundários, raios-X característicos dos elementos químicos presentes na amostra e vários outros tipos de radiação^[51,52].

O detector de raios-X de um equipamento de EDX mede a intensidade dos raios-X emitidos pela correspondente energia. A energia dos raios-X é característica do elemento do qual foi emitido. Um espectro da energia versus contagens de fótons relativas dos raios-X detectados é obtido e pode ser utilizado para estudos qualitativos e quantitativos dos elementos presentes na amostra estudada.

As medidas foram realizadas num espectrômetro LEO-440 utilizando um detector de Silício-Lítio, no Instituto de Química de São Carlos.

3.3.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica onde um feixe de raios-X é incidido sobre a amostra, este feixe difrata na amostra e estes feixes difratados são captados pelo aparelho e as medidas dos ângulos de difração dos raios emergentes fornecem informações (distância entre planos cristalinos, distância interatômica) sobre a estrutura da amostra.

As medidas foram realizadas num difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B utilizando a linha $K\alpha_1$ do *Cu*, no Grupo de Cristalografia do IFSC.

3.3.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica na qual as diferenças no fluxo de calor na amostra e na referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto ambas estão submetidas a uma variação de temperatura controlada. A DSC por fluxo de calor foi realizada a fim obter a temperatura de transição vítrea (T_g), ou seja, a temperatura característica onde ocorre a mudança de estrutura do estado vítreo ao estado cristalino de cada amostra estudada.

As medidas foram realizadas, num calorímetro TA Instruments DSC-2910, no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC.

3.3.4 – Densimetria – Método de Arquimedes

As medidas de densidade via o método de Arquimedes, são realizadas medindo-se a massa de um material: em contato com o ar e submerso em um líquido cuja densidade é conhecida.

Estas medidas são realizadas a fim de verificar se existem regimes onde a compactação das cadeias de fosfatos sofrem variações apreciáveis ou se a mudança de densidade deve-se apenas pela mudança atômica de *Pb* por *Al* cujas características como: raio iônico e/ou diferença de massa, serem diferentes.

Foi utilizado etileno glicol como o fluido de imersão com densidade conhecida (1.114g/cm^3 à 27°C), foram realizadas 5 medidas da massa aparente do vidro e o valor tomado para o cálculo da densidade foi a média aritmética destas cinco medidas.

As medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC, utilizando-se duas balanças METTLER AG 285 e acessórios METTLER para medidas de densidade.

Capítulo 4

Montagem Experimental

4.1 Espectrômetro Raman

Em linhas gerais, o aparato experimental utilizado em um experimento de espectroscopia Raman divide-se em quatro partes principais: Fonte; Sistema dispersivo; Detectores e Acessórios.

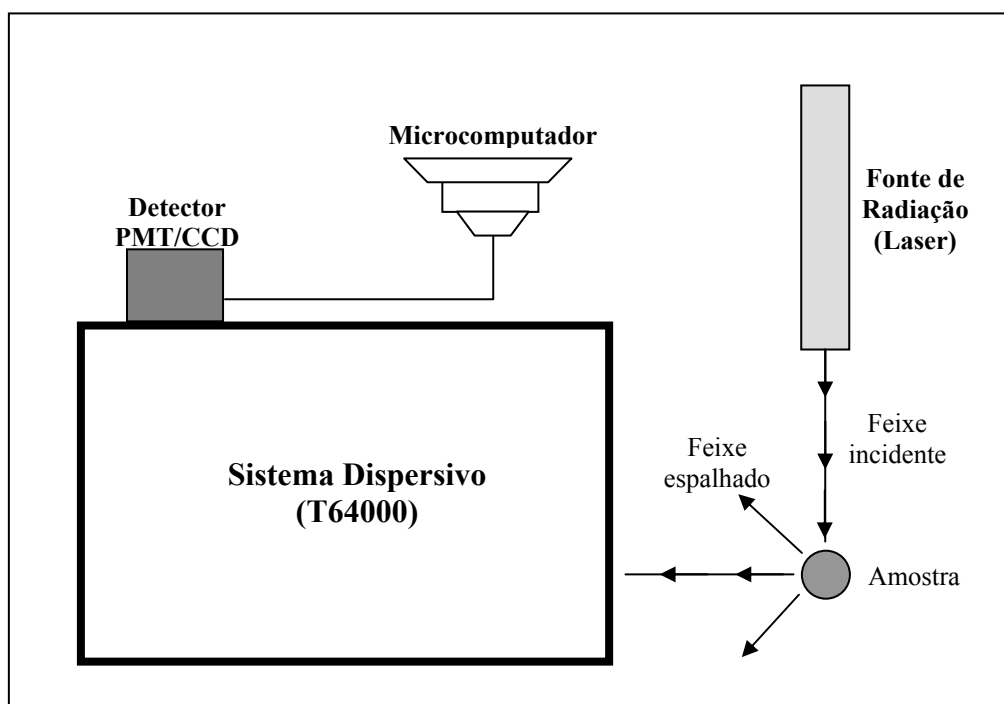


Figura 4.1: Representação esquemática do aparato utilizado em um experimento Raman.

4.1.1 – Fonte

Empregou-se com fonte de radiação um laser de Argônio-Criptônio cujo comprimento de onda varia 350,7 nm até 800 nm (coherent – INNOVA 70C Spectrum).

4.1.2 – Sistema Dispersivo

Foi utilizado um conjunto Jobin-Yvon T64000 que é formado por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda variando de 400 à 950 nm. A detecção é feita com um sistema CCD acoplada a um microcomputador, responsável pela aquisição e armazenamento de dados. A figura 4.2 ilustra de maneira esquemática este espectrômetro.

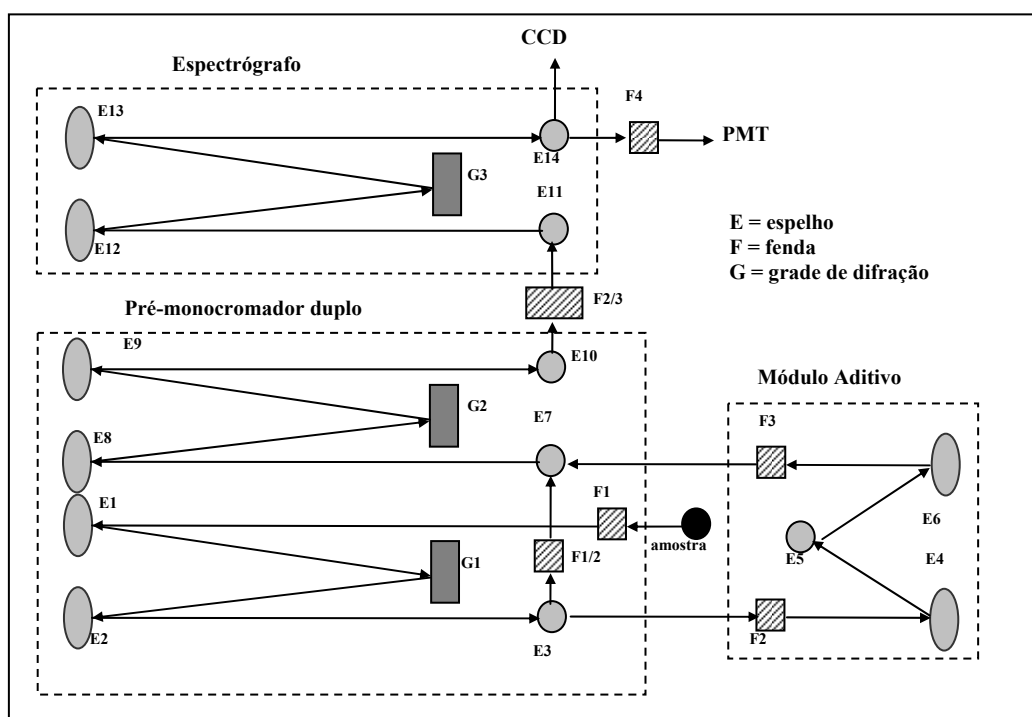


Figura 4.2: Diagrama ilustrando o caminho percorrido pela luz dentro do sistema dispersivo T64000.

Basicamente o módulo dispersivo é constituído por um pré-monocromador duplo e um espectrógrafo. Este sistema pode operar em uma de duas configurações possíveis: aditiva ou subtrativa.

Este conjunto T64000 pode ser operado de dois modos diferentes: o modo Macro-Raman e o modo Micro-Raman. No modo micro-Raman a amostra é iluminada através de um microscópio óptico, o que permite sondagens em pequenas regiões micrométricas.

4.1.3 – Detectores

Os sinais de Raman são tipicamente muito fracos (da ordem de 10^{-9} da intensidade da radiação incidente), tornando-se assim imprescindível o emprego de detectores de alta sensibilidade acoplados a sistemas amplificadores de sinal. Existem dois tipos de detectores disponíveis para este fim: a célula fotomultiplicadora, que converte fótons em sinal elétrico e o dispositivo de carga acoplada ou CCD (do inglês, Charge Coupled Device), sistema formado por uma matriz de diodos de silício.

4.1.4 – Acessórios

Existem alguns acessórios no Laboratório de Espectroscopia Raman que podem ser utilizados juntamente com todo o aparato descrito previamente, tornando possível experimentos de espalhamento Raman em condições diferentes de temperatura (10 a 1300 K) e pressão hidrostática (nominalmente até 50 GPa).

4.2 – O Espectrômetro de RMN

Nesta seção é feita uma breve descrição dos equipamentos básicos que compõem o espectrômetro Varian Associates modelo Unity INOVA 400. Na figura 4.3 apresenta um diagrama em blocos do espectrômetro.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor Oxford de intensidade de 9,4 T de 89mm de diâmetro e o sistema de bobinas de shimming^a é de 18 canais também da Oxford. A geração de tensões alternadas que alimentam a bobina de radiofrequência é feita continuamente por um sintetizador da marca PTS modelo D500 que opera em duas bandas de frequência: a de alta frequência que opera entre 370 MHz e 500MHz

^a bobinas de shimming são bobinas que geram campos magnéticos que corrigem a perda da homogeneidade do campo magnético estático aplicado à amostra

e a banda de baixa frequência, utilizada para a excitação de núcleos entre 1MHz e 220MHz. A potência do sinal sintetizado é da ordem de mW.

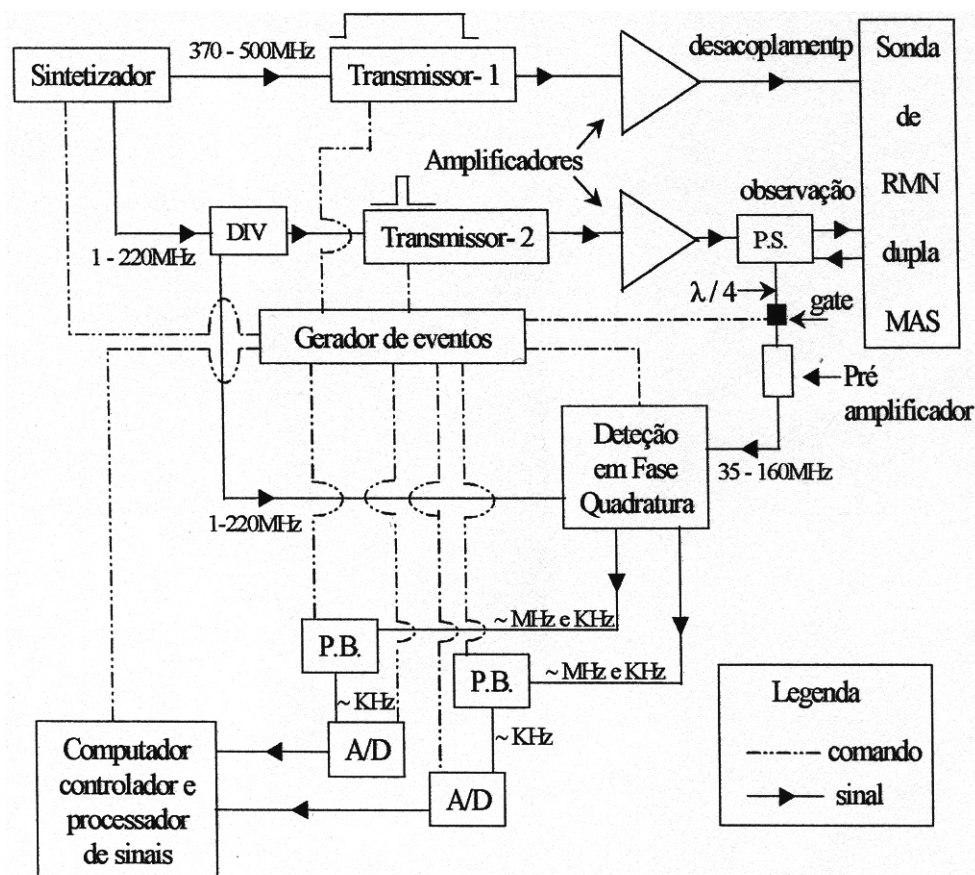


Figura 4.3: Diagrama de Blocos do espectrômetro de RMN

O sinal gerado pelo sintetizador passa por dois transmissores sem ganho de potência. O transmissor 1 recebe o sinal de alta frequência, modulando-o em um pulso retangular de mesma duração que o tempo de aquisição do sinal emitido pelo núcleo de interesse, tipicamente da ordem de *ms*. O transmissor 2 recebe parte do sinal de baixa frequência produzidos pelo sintetizador, destinado a irradiar o núcleo de interesse e o transforma em um pulso de duração *pw* pré determinado pelo usuário no micro-computador.

Após a passagem destes sinais pelos seus respectivos transmissores, eles são encaminhados para dois amplificadores de potência, com valores máximos de 100W para o canal de desacoplamento e 300W para o canal de excitação dos núcleos (canal de observação).

Após a excitação do sistema de spins de interesse, o sinal (FID) induzido na bobina pela variação temporal da magnetização, com amplitude da ordem de μV , é encaminhado para o pré-amplificador passando por uma chave eletrônica^[35] controlada pelo gerador de eventos, que abre ou fecha a passagem de sinais para o pré-amplificador, através de um cabo de $\lambda/4$ ($1/4$ do comprimento de onda do canal de observação). A finalidade deste cabo é a proteção do pré-amplificador contra possíveis ruídos residuais da aplicação das altas potências de irradiação^[53]. Após a passagem pelo pré-amplificador a magnitude do FID é da ordem de V. Este sinal é encaminhado ao sistema de detecção em fase de quadratura, posteriormente sendo conduzidos até filtros passa baixa (P.B.), que permitirão somente a passagem dos sinais de baixa frequência da ordem de KHz. Estes sinais são conduzidos para conversores analógicos digitais (A/D) com máxima frequência de digitalização de 1 MHz e finalmente para um computador onde são medidos e processados.

4.2.1 – Sondas

Agora serão descritas as sondas utilizadas nos experimentos de RMN de alta e baixa resolução.

4.2.1.1 – Sondas de alta de alta resolução

A sonda usada para a aquisição dos espectros de RMN utilizando alta rotação em torno do ângulo mágico (rotação em torno de 10 KHz, para este estudo) é da marca Doty Scientific modelo CP/MAS-XC4, cujo porta amostras é apropriado para rotores de 4mm, possibilita irradiação em frequências na faixa de 40 MHz até 180 MHz e pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de $1.8 \mu\text{s}$ para ^{13}C com no máximo de 880 W em 100.6 MHz. Para o presente trabalho o pulso de $\pi/2$ foi de $3.3 \mu\text{s}$ para o ^{31}P e de $2.8 \mu\text{s}$ para o ^{27}Al .

A sonda utilizada para medidas com média rotação em torno do ângulo (5KHz para o presente trabalho) é da marca Varian, cujo porta amostras é apropriado para rotores de 7mm, possibilita radiação em frequências na faixa de 35MHz até 160MHz e pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de 3 μ s para ^{13}C com no máximo de 300W.

4.2.1.2 – A sonda de medidas estáticas. (Wideline)

Esta sonda utilizada para realizar medidas estáticas é da marca Doty Scientific modelo Wideline, cujo porta amostra é apropriado para rotores de 7 mm, possibilita irradiação em frequências na faixa de 66 MHz até 170 MHz e pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de 3.4 μ s para ^{13}C com no máximo de 545 W em 100.5 MHz.

4.2.2 – Parâmetros dos experimentos de RMN.

Agora serão descritos os parâmetros utilizados nos experimentos de RMN. Todos os experimentos foram realizados com campo de 9.4 T.

As medidas de alta resolução do ^{31}P -MAS foram realizadas na frequência de 161.84MHz, com pulsos de $\pi/2$ com duração de 3 μ s à 3.5 μ s, com rotações de 7.5KHz e 10KHz. As medidas de baixa resolução do ^{31}P em condições estáticas foram realizadas, com pulsos de $\pi/2$ e π com duração de 3 μ s e de 6 μ s, respectivamente. As medidas de alta resolução do ^{27}Al -MAS foram realizadas na frequência de 104.18MHz, com pulsos de $\pi/2$ com duração de 3.5 μ s à 4 μ s e com uma rotação de 9KHz. As medidas de alta resolução do ^{27}Al -3QMAS foram na frequência de 161.84MHz, com pulsos de $3\pi/2$ e $\pi/4$ com duração de 6 μ s e de 2 μ s, respectivamente. As medidas de baixa resolução do ^{207}Pb -VOCS foram realizadas na frequência de 83.35MHz, com pulsos de $\pi/2$ e π com duração de 3 μ s e de 6 μ s, respectivamente. Foram realizadas 4 experimentos, para cada vidro, com passos constantes da frequência de irradiação de 60KHz.

4.2.3 – Software de simulação de espectros estáticos.

O software utilizado para a simulação dos espectros estáticos do ³¹P, foi desenvolvido pelo Prof^o José F. Schneider coorientador dessa dissertação de mestrado.

O software simula os espectros estáticos construindo um histograma calculado a partir das frequências associadas às possíveis orientações do SEP, fazendo uma amostragem discreta. Sendo o espectro simulado através de convolução utilizando funções gaussianas cuja largura é controlada pelo usuário.

Capítulo 5

Preparação das Amostras

5.1 – Preparação

Para a preparação dos vidros do sistema metafosfato *Al – Pb*, foram utilizados os seguintes compostos:

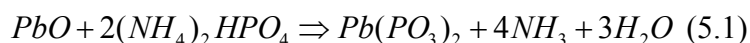
- Metafosfato de Alumínio ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$), de origem comercial (Alfa Aesar – Al_2O_3 19,4%, P_2O_5 78,9%);
- Metafosfato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$), fosfatado a partir do óxido de *Pb* (Alfa Aesar).

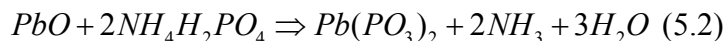
Para a fosfatação do metafosfato de chumbo foram testados quatro métodos de fosfatação diferentes usando agentes fosfatantes e ciclos térmicos diferentes. Após definido o melhor método de fosfatação, foram realizadas cinco variações (otimizações) do ciclo no forno onde foi efetivamente implementado. A seguir serão descritos os métodos e otimizações da fosfatação do $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ utilizada na preparação dos vidros.

5.1.2 - Fosfatações

Inicialmente foram utilizados quatro métodos distintos de fosfatação do metafosfato de chumbo, utilizando dois agentes fosfatantes diferentes: fosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Alfa Aesar, P_2O_5 53% min), e fosfato de amônio monobásico, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Mallinckrodt, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 100,1%), juntamente com o óxido PbO (Alfa Aesar), e diferentes ciclos térmicos.

As reações químicas utilizadas foram:





A seguir serão descritos os quatro métodos testados de fosfatação. Sendo utilizado como parâmetro de avaliação (eficiência do método) a quantidade de metafosfato de *Pb*, obtidos a partir da integração numérica (método de mínimos múltiplos quadrados MMQ), de espectros de alta resolução de ³¹P-MAS RMN, identificando as linhas referentes ao metafosfato de *Pb*.

5.1.2.1 - Fosfatação 1 (F1)

Esta fosfatação foi realizada de acordo à reação (5.1), o ciclo térmico utilizado está descrito na tabela 5.1 e figura 5.1, cuja temperatura característica de fosfatação em cerca de 400°C, foi utilizado um forno MAITEC SL 1300, com um controlador FLYEVER SE50RP, do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC. Ambos os compostos estavam na forma de pó, foram misturados em placas de Patri da Pyrex (diâmetro de 60mm e altura de 15 mm), nas quantidades de 12.27g de PbO e 14.52g de (NH₄)₂HPO₄, a fim de obter como produto da fosfatação 20g de Pb(PO₃)₂, foram aquecidos até a fosfatação total.

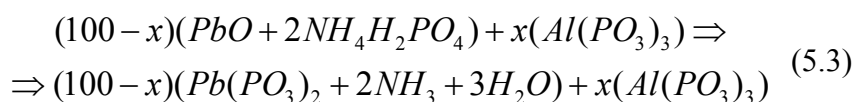
Para este método foi verificada uma eficiência de 42% na produção de Pb(PO₃)₂.

5.1.2.2 - Fosfatação 2 (F2)

Esta fosfatação foi realizada de acordo à reação (5.2), foram mantidos os mesmos procedimentos e equipamentos utilizados na F1, a fim de verificar dentre as duas reações utilizadas, qual seria a mais eficaz. Onde esta apresentou uma eficiência de 82% na produção de Pb(PO₃)₂.

5.1.2.3 - Fosfatação e Fusão Simultâneas (FFS)

Este método consiste na fosfatação e fusão dos reagentes simultaneamente, com uma temperatura de fosfatação de cerca de 500°C por um tempo de 5 horas (reação de fosfatação) e imediatamente após este tempo segue-se a fusão do vidro propriamente dito, à uma temperatura característica de fusão (para cada composição), por uma hora. Ao final desta reação obtemos como produto final o vidro, cuja reação seguida foi a seguinte:



Onde as moléculas de amônia e água evaporam durante a fosfatação, ficando somente o metafosfato de *Pb* e posteriormente obtemos o vidro na composição desejada. Este método é encontrado na literatura para a preparação de diferentes vidros fosfatos^[26], porém não existem estudos comparativos de sua eficiência comparada com métodos com fosfatação prévia do precursor.

5.1.2.4 - Fosfatação 3 (F3)

Esta fosfatação foi realizada de acordo à reação (5.2), modificando somente o ciclo térmico em relação as fosfatações anteriores (F1 e F2). Foram adicionados dois patamares um de 600 °C e outro de 200 °C (figura 5.1 e tabela 5.1) a fim de que a fosfatação se desse por completo e que houvesse a evaporação total da amônia e água produto da reação, no patamar de 600 °C e tratamento térmico para eventualmente melhorar a cristalinidade do produto final no patamar de 200 °C.

Este foi o método que obteve maior eficiência na produção do $Pb(PO_3)_2$ (cerca de 94%), como poderá ser visto mais detalhadamente na tabela 7.4. Tentou -se reproduzir este processo em outro forno modelo EDG1800, cujo volume interno era bem diferente do forno anteriormente utilizado (cerca de 8 vezes menor), e não produziu resultados comparáveis.

Portanto, foram realizadas variações sobre este processo, de maneira de aperfeiçoar as condições para o forno que seria utilizado. Foram testados cinco ciclos térmicos descritos na tabela 5.1 e figura 5.1. Estes métodos estão descrito abaixo.

Métodos	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	t ₁ (h)	t ₂ (h)	t ₃ (h)	t ₄ (h)
F1	220°	400°	-	-	2	4	-	-
F2	220°	400°	-	-	2	4	-	-
F3	200°	400°	600°	200°	5	5	2	6
FFS	500°	-	-	-	5	-	-	-
M1	200°	400°	600°	200°	5	5	2	6
M2	200°	400°	600°	-	5	5	2	-
M3	200°	400°	500°	-	5	5	2	-
M4	200°	400°	500°	-	5	3	4	-
M5	200°	500°	-	-	5	7	-	-

Tabela 5.1: Descrição dos ciclos térmicos utilizados para os diferentes métodos de fosfatação.

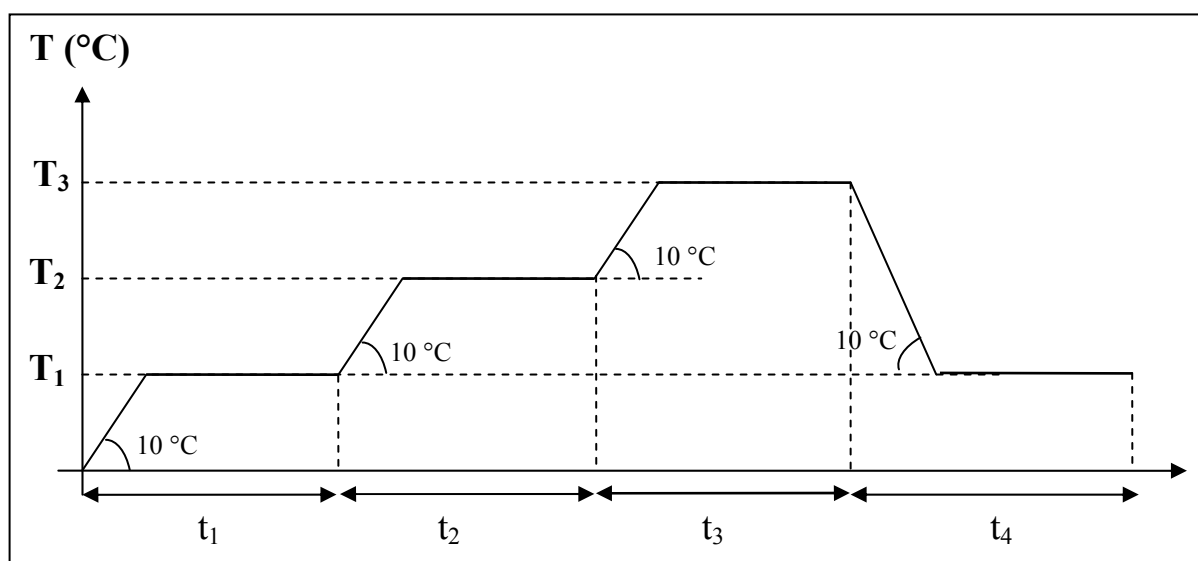


Figura 5.1: Ciclo térmico utilizado na preparação das fosfatações.

5.1.2.4.1 - Método 1 (M1)

Seguindo a reação 5.2, este método é idêntico à fosfatação 3, diferindo apenas no forno do qual foi preparado, cujos patamares mostrados na figura 5.1 e descritos na tabela 5.1, são utilizados para: evaporação de eventuais moléculas de água da hidratação nos

reagentes; início da reação de fosfatação; reação de fosfatação em si e eliminação de água e amônia e tratamento térmico para eventualmente melhorar a cristalinidade do produto final.

Este método apresentou uma eficácia de 84 % na produção do metafosfato de chumbo.

5.1.2.4.2 - Método 2 (M2)

Seguindo a reação (5.2), foi retirado o último patamar a fim de verificar sua validade em relação a melhora da cristalinidade do metafosfato de *Pb*. E não foi verificado uma melhora satisfatória, pois a eficiência foi de 83% na produção do metafosfato.

5.1.2.4.3 - Método 3 (M3)

Seguindo a reação (5.2), a única mudança em relação ao *M2* foi o decréscimo de 100°C no terceiro patamar, este decréscimo foi feito a fim de verificar se está ocorrendo evaporação de ultrafosfato (P_2O_5) nessa faixa de temperatura, o que não foi verificado, pois, obteve-se uma eficiência de 84%.

5.1.2.4.4 - Método 4 (M4)

Seguindo a reação (5.2), modificamos os tempos dos 2° e 3° patamares, tendo o cuidado de manter constante a soma do tempo destes dois patamares, a fim de verificarmos qual dentre estes é o mais importante para a reação de fosfatação e verificou-se que duplicando o tempo do terceiro patamar, houve um aumento satisfatório na eficiência do processo (cerca de 91%), indicando que este patamar é o mais relevante para a reação de fosfatação.

5.1.2.4.5 - Método 5 (M5)

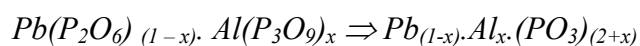
Seguindo a reação (5.2), aumentamos a temperatura do 2° patamar e a igualamos à temperatura do 3° patamar, ficando apenas com um único patamar por um tempo

total de 7 horas a 500°C, a fim de verificar se o segundo patamar tem caráter relevante na reação de fosfatação e verificou-se uma ligeira diminuição na eficiência de produção do metafosfato (cerca de 89%).

Portanto, após realizar todos estes métodos diferentes verificou-se que o M4 é o método que nos garante uma maior eficiência na produção do metafosfato de chumbo, cerca de 92%, e portanto, foi o método escolhido para a preparação do precursor cristalino, toda a série de vidros estudada nessa dissertação foi feita a partir do $Pb(PO_3)_2$, sintetizado utilizando o M4.

5.1.3 – Preparação dos vidros

Após encontrado o método mais eficiente na produção do $Pb(PO_3)_2$, começamos a preparação dos vidros do sistema *Al – Pb* metafosfato. Seguindo a seguinte proporção:



Os vidros com $0 \leq x \leq 0,38$, foram preparados em um forno elétrico EDG 1800 IP com temperatura máxima de 1300°C, em atmosfera normal utilizando cadinhos de porcelana JIPO modelo 2/40 (40 mm diâmetro frontal). A pesagem dos compostos de partida foi realizada com precisão de 10^{-3} g.

Estes vidros foram preparados segundo o método de fusão-*quenching*, onde são mantidos a uma temperatura de fusão característica (tabela 5.2) para cada composição, são mantidos por uma hora nesta temperatura de fusão e são feitas duas homogeneizações nos primeiros 30 minutos e os últimos 30 minutos são mantidos nesta temperatura para que ocorra um refino, após este tempo de uma hora, as amostras foram vertidas em um molde de latão circular de 53 mm de diâmetro à temperatura ambiente.

Para altas concentrações de *Al* a temperatura de fusão do vidro é alta (maior que 1350 °C), portanto os vidros com $0,38 < x \leq 1$, foram preparados em fornos: elétricos CM – BLOOMFIELD, NJ com temperatura máxima de 1600 °C, em atmosfera normal; EDG 7000 – EDG3P-S a uma temperatura de 850°C e EDGCON3P 1800 a uma temperatura de 300 °C, sendo estes fornos disponibilizados pelo Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV/DM – UFSCar). Foram utilizados cadinhos de porcelana JIPO modelo 2/40 (40 mm diâmetro frontal) e um cadinho ZAS (50mm de diâmetro frontal, feito no próprio LAMAV) para a preparação do vidro com $x = 1$, pois, a temperatura característica de fusão para esta composição, é cerca de 1600°C e estava acima da temperatura máxima que o cadinho de porcelana suportava. A pesagem dos compostos de partida foi realizada em uma balança Chyo JEX-200 com uma precisão de 10^{-3} g.

Os vidros foram preparados segundo o método de fusão-*quenching*, porém o tempo total de fusão foi menor do que na outra série preparada (vide tabela 5.2), pois, o material foi aquecido até uma temperatura máxima maior que a atingida anteriormente, os vidros foram feitos à uma temperatura cerca de 25°C acima da sua temperatura característica de fusão, a fim de diminuir a viscosidade do material vítreo fundido e por isso utilizamos um tempo total de 45 minutos (sendo que nos 20 primeiros minutos foram realizadas duas homogeneizações e os 25 minutos restantes foi deixado o vidro a fim de que ocorresse um melhor refino do material), com o intuito de minimizar a perda de fosfato (P_2O_5) por evaporação.

Vidro (x)	Temperatura do Forno (°C)	Tempo Total de Fusão (min)
0	1000	60
0.03	1050	60
0.08	1050	60
0.12	1050	60
0.15	1100	60
0.22	1100	60
0.25	1150	60
0.28	1150	60

0.38	1250	60
0.48	1300	45
0.61	1300	45
0.73	1350	45
0.8	1375	45
0.85	1400	45
0.89	1450	45
0.94	1600	45
1	1600	45

Tabela 5.2: Tempos e temperaturas de fusão dos vidros $Pb_{(1-x)}Al_x(PO_3)_{(2+x)}$

Foi adotado um procedimento a fim de evitar trincas nos cadinhos de porcelana devido ao forte choque térmico e tornar a preparação dos vidros mais rápida. O procedimento consiste em deixar os cadinhos em um forno a uma temperatura de cerca de 850°C por um tempo de 15 minutos e imediatamente retirados deste forno e colocados no outro forno à temperatura característica de fusão por 5 minutos e logo em seguida colocou-se o material devidamente pesado dentro deste cadinho, que foi novamente colocado no forno. O vidro foi vertido em um molde de latão pré-aquecido a uma temperatura de 300°C, a fim evitar um choque térmico muito brusco que acarretaria em trincas nos vidros devido às tensões mecânicas do material. Posteriormente todas as amostras foram tratadas termicamente (recozimento) por 4 horas à temperatura de 250°C para diminuir as tensões mecânicas do material, para que as mesmas possam ser lixadas e polidas para serem feitas as medidas em EDX

Capítulo 6

Resultados

6.1 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Foram utilizadas pastilhas de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e PbO em pó compactadas (13mm diâmetro e 1.5 mm de espessura), como referências para a obtenção das quantidades de *Pb*, *Al*, *P* e *O* presente nos vidros. Os vidros foram previamente lixados sobre uma base de latão, sendo lixados utilizando etileno glicol e carbeta de silício na primeira fase e etileno glicol e alumina 3.0 micra na segunda fase; em seguida foram polidos utilizando um base de cera de abelha, etileno glicol, lixa 2000 em uma primeira fase e alumina 0.3 micra na fase final.

A tabela 6.1 mostra as razões O/P, O/Pb e P/Pb e suas respectivas quantidades: razão medida e razão esperada; como também os valores para *x*: nominal (utilizado nos cálculos das massas do $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ para o preparado dos vidros) e medido (valor real). O valor de *x* medido será utilizado na identificação dos vidros e na apresentação dos resultados de agora em diante.

<i>x</i> (nominal)	O/P		O/Pb		P/Pb		<i>x</i> (medido)
	Medido	Esperado	Medido	Esperado	Medido	Esperado	
0	3.01	3	4.88	6	1.62	2	0
0.05	2.52	3	5.66	6.26	2.24	2.09	0.03
0.1	2.7	3	6	6.78	2.22	2.26	0.08
0.15	2.8	3	6.67	7.23	2.38	2.41	0.12
0.2	3.15	3	7.46	7.53	2.37	2.51	0.15
0.24	2.55	3	7.51	8.54	2.95	2.85	0.22
0.28	2.48	3	7.69	9	3.09	3	0.25
0.3	2.82	3	9.19	9.5	3.26	3.17	0.28
0.4	2.74	3	11.06	11.52	4.03	3.84	0.38
0.5	3	3	14.31	14.32	4.71	4.77	0.48
0.6	2.64	3	16.43	18.43	6.22	6.14	0.58
0.62	2.98	3	19.35	20.08	6.49	6.69	0.61
0.75	2.98	3	29.27	30.09	9.82	10.03	0.73

0.8	2.93	3	41.82	43.39	14.26	14.46	0.8
0.85	2.81	3	52.62	55.82	18.73	18.61	0.85
0.9	2.85	3	74.08	78.08	26.03	26.03	0.89
0.95	2.91	3	146.89	147	50.47	49	0.94
1	2.67	3	-	-	-	-	1

Tabela 6.1: Razões obtidas utilizando a técnica de EDX para confirmar a estequiometria do sistema vítreo.

É possível observar uma pequena variação entre os valores medido e esperado para todas as razões entre os elementos presentes no vidro, esta variação indica que uma pequena porcentagem de fosfato está evaporando durante o preparado dos vidros, porém este fato já era esperado; nos vidros com maior quantidade de *Al* este processo tende a diminuir.

6.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Foram realizadas medidas de difração de raios-x a fim de verificar a qualidade dos precursores utilizados na preparação dos vidros $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e do PbO utilizado no preparo da fosfatação. As figuras 6.1, 6.2 e 6.3 mostram uma comparação feita entre a base de dados de Difração de Raios-X (JCPDS) e as medidas realizadas.

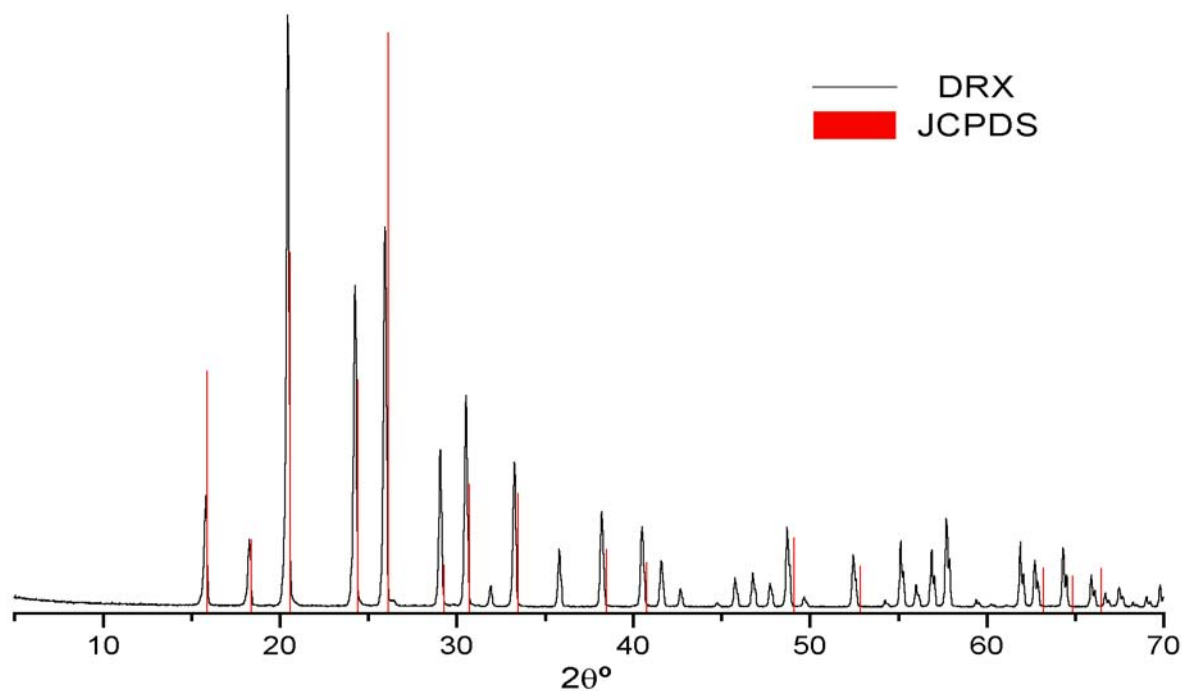


Figura 6.1: Comparação entre a base de dados JCPDS e medida realizada do precursor cristalino $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ^[54]

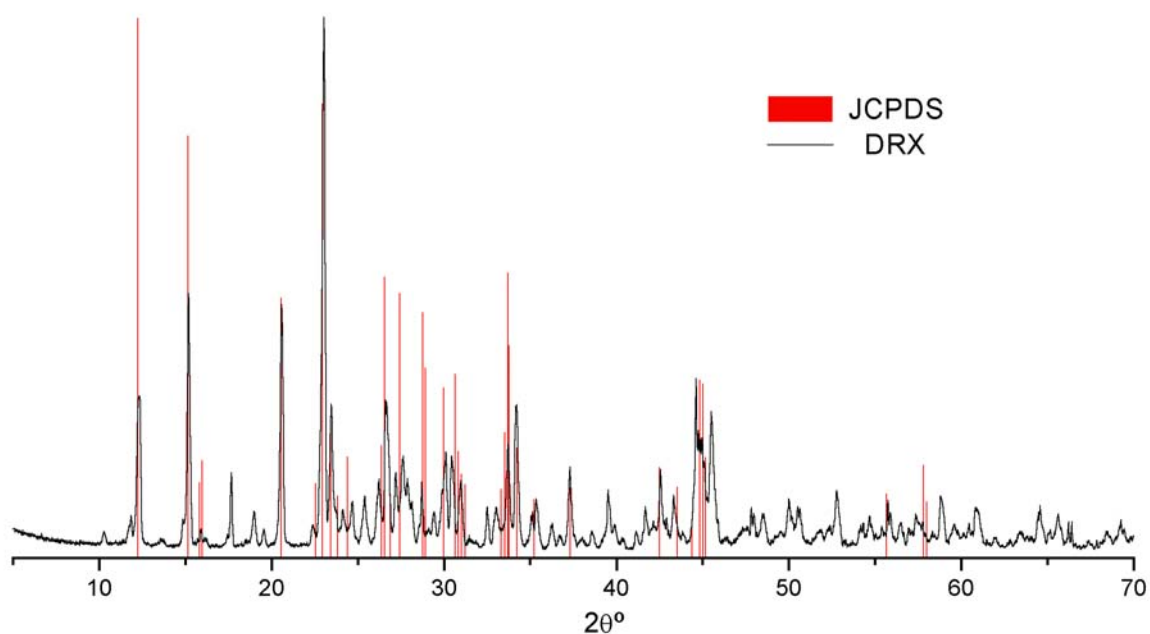


Figura 6.2: Comparação entre a base de dados JCPDS e medida realizada do precursor cristalino $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ^[54]

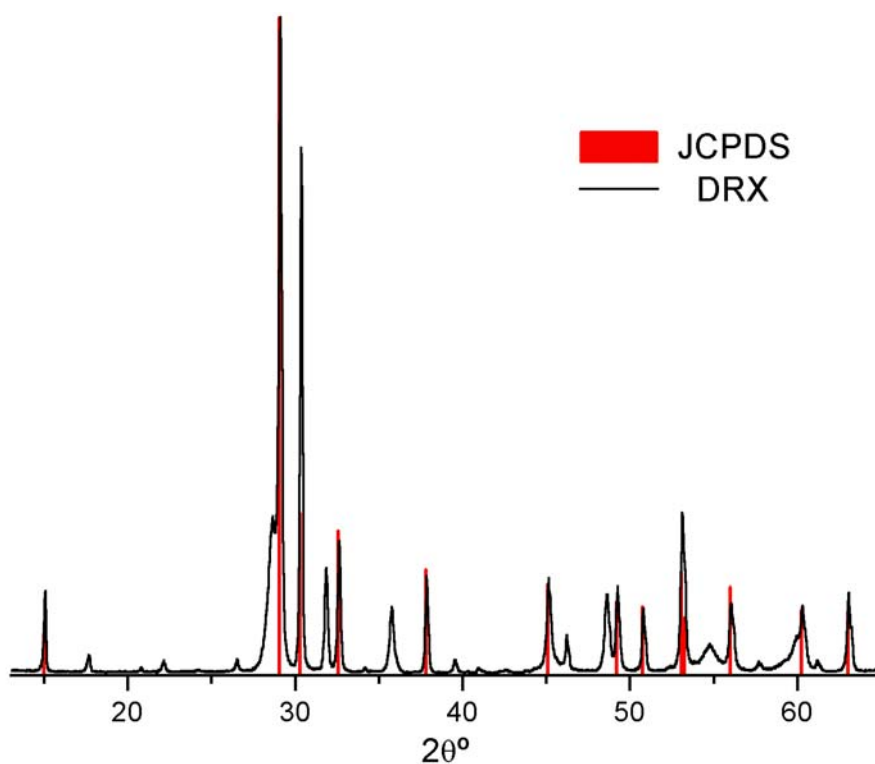


Figura 6.3: Comparação entre a base de dados JCPDS e medida realizada do precursor cristalino PbO ^[54].

Observa-se que os principais picos de difração em todos os compostos que foram realizadas as análises de DRX estão de acordo com a base de dados de difração de raios-X (JCPDS)

6.3 – Densidade (Método de Arquimedes)

A figura 6.4 mostra os resultados da densidade em função da fração molar x de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Na figura 6.5 é mostrado o volume molar calculado desses valores de densidade em função da fração molar x de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

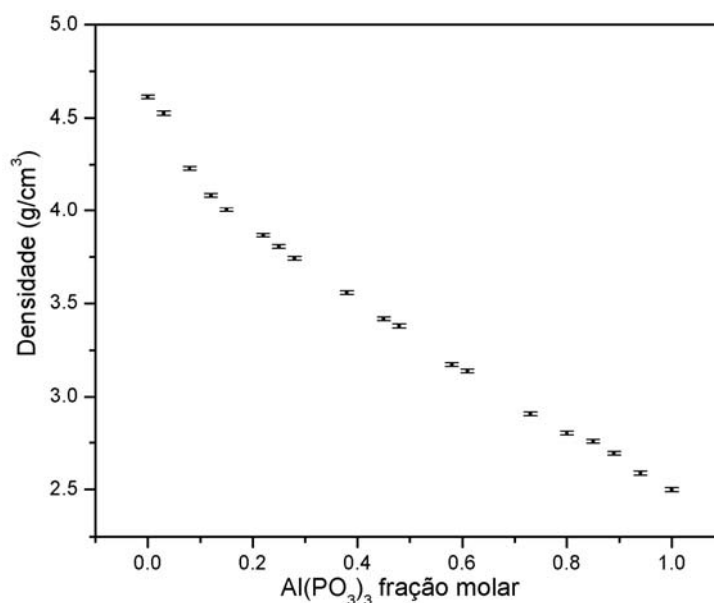


Figura 6.4: Densidade em função da fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

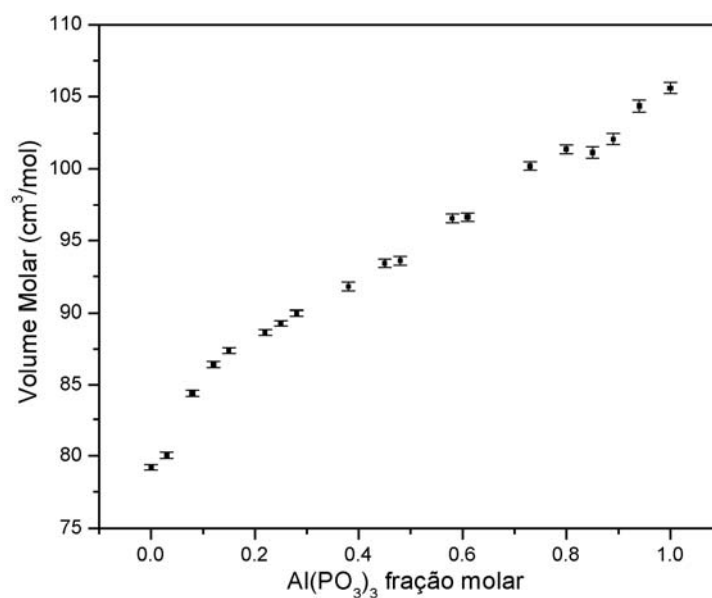


Figura 6.5: Volume molar em função da fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

Observa-se em ambos os gráficos um comportamento praticamente linear, a partir de $x > 0.1$, mostrando que a densidade tende a diminuir com a mudança do cátion modificador devida à diferença de massa entre o Pb e o Al . No entanto nos vidros na faixa de

composição entre $x = 0$ até $x = 0.08$, onde a taxa de decréscimo da densidade teve uma queda mais acentuada, indicando que para baixa concentrações de *Al* ocorre um empacotamento mais efetivo de cadeias de fosfatos adjacentes.

6.4 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Para as medidas de DSC as amostras foram moídas em um almofariz de ágata, de modo que o tamanho médio estimado dos grãos é da ordem de dezenas de μm . Na figura 6.6 é mostrado um gráfico típico de uma medida de DSC, onde podemos ver a região de transição vítrea muito claramente.

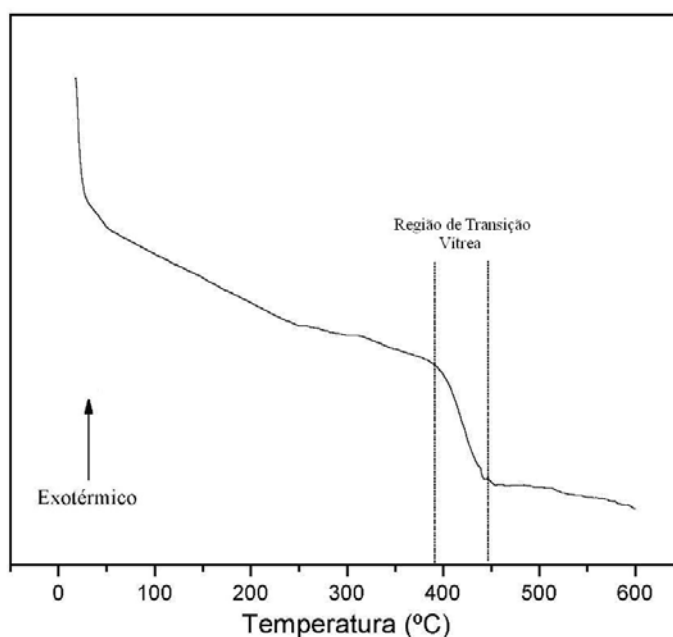


Figura 6.6: Gráfico típico de uma medida de DSC, correspondente ao vidro com $x = 0.12$

Na tabela 6.2 é mostrada a T_g para cada vidro.

Vidro (x)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0	356 ± 1
0.08	402 ± 1
0.12	423 ± 1
0.25	466 ± 2
0.38	503 ± 1
0.48	544 ± 1
0.58	551 ± 3
0.73	604 ± 4

Tabela 5.2: Temperatura de transição vítrea

A figura 6.7 mostra a T_g em função da fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Com o aumento da quantidade de Al , a T_g tende a aumentar indicando que o aumento na rigidez das cadeias de fosfatos devido ao fato que a ligação Al-O possui caráter mais covalente que a ligação Pb-O ³⁸. Observa-se a presença de dois regimes, cuja variação ocorre em torno de $x = 0.1$, faixa onde também foi observada a mudança súbita na densidade destes vidros.

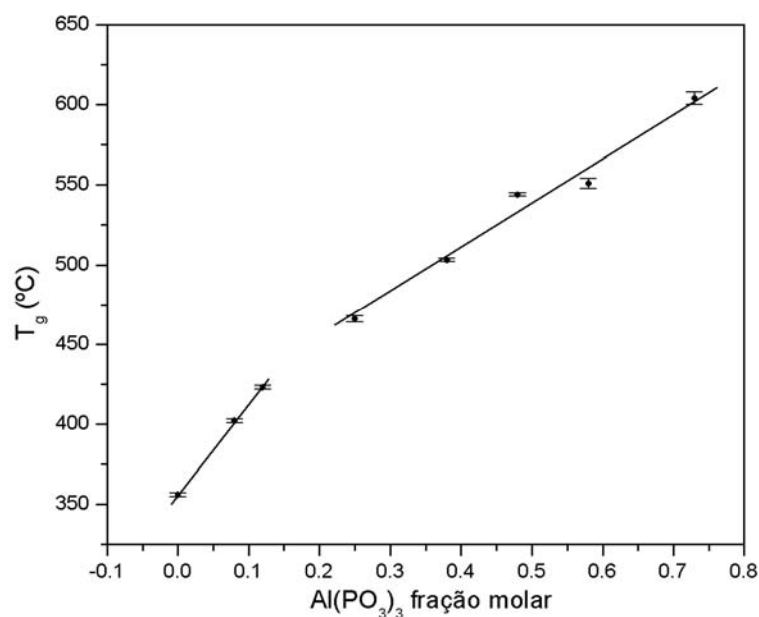


Figura 6.7: T_g em função da fração molar de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, as retas são usadas como guia.

6.5 – Espectroscopia Raman

Na figura 6.8, podemos observar os espectros Raman dos vidros com o aumento da fração molar do $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (x), partindo do extremo onde $x = 0$ ao outro extremo onde $x = 1$, bem como os respectivos cristais ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$).

³⁸ O fato da ligação Al-O ser mais forte que a Pb-O pode ser observado calculando o potencial catiônico referente a cada íon, tendo o Al um potencial de 6 e o Pb um potencial de 1.67. De forma que as ligações Al-O são muito mais fortes que as Pb-O .

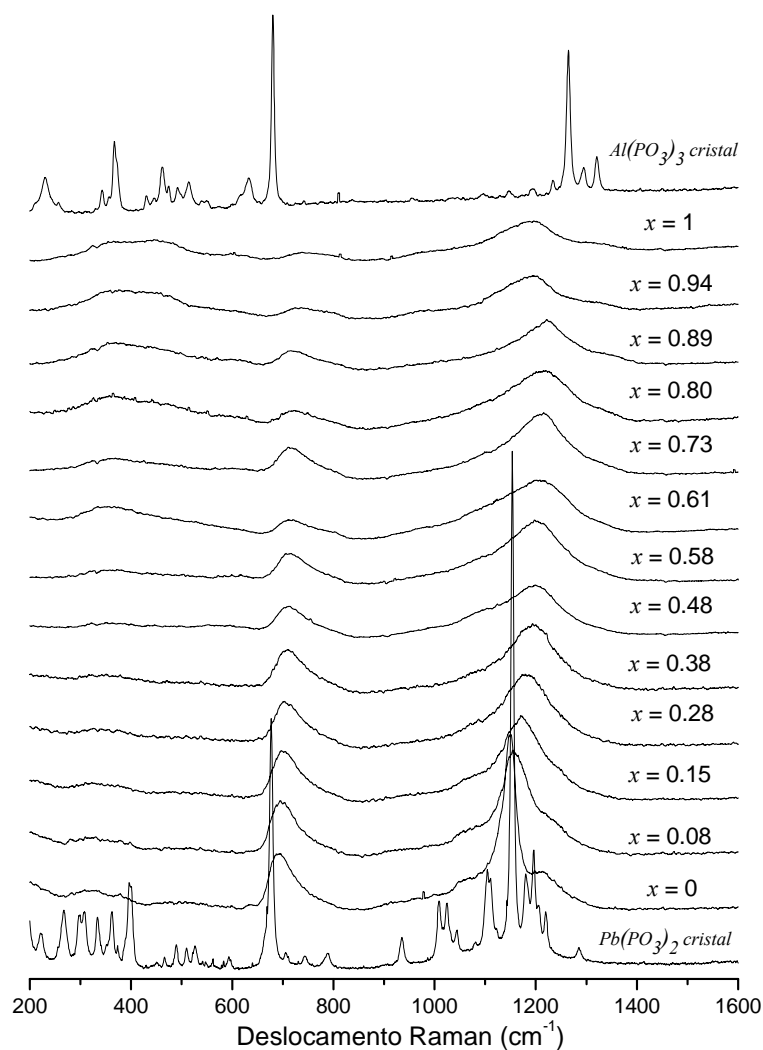


Figura 6.8: Evolução do sistema vítreo $(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 \cdot x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, desde $x = 0$ à $x = 1$.

Para análise dos espectros Raman, foi considerado a região entre 600 à 1600 cm^{-1} , pois corresponde às vibrações vinculadas aos O_p e O_{np} ^[49,55]. A região de frequência entre 200 e 600 cm^{-1} não foi analisada, pois, diz respeito a vibrações de grupos mais massivos, onde existem ambigüidades com relação à atribuição dos modos vibracionais.

Na figura 6.9 podemos observar os ajuste do espectro Raman do vidro de $x = 0$ utilizando o método de mínimos quadrados e também as identificações feitas para os modos vibracionais Raman. Foram utilizadas funções tipo gaussianas e lorentzianas.

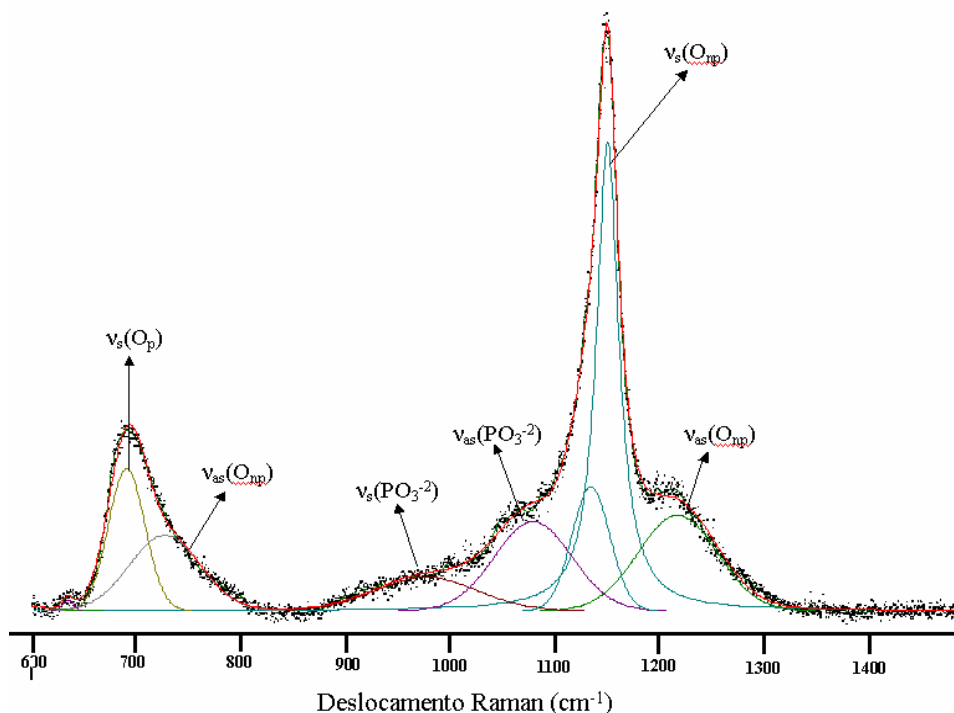


Figura 6.9: Espectro a Raman do vidro de $x = 0$, com as identificações dos modos vibracionais Raman.

O espectro indica a existência de seis modos vibracionais, de acordo com os dados da literatura^[49,55]. A banda no intervalo de 690 à 800 cm^{-1} é atribuída como vibrações tipo stretching (v_{as} e v_s) relativo os oxigênios não pontes (O_{np}) da espécie fosfato Q^2 , a banda no intervalo de 960 à 1140 cm^{-1} é atribuída a vibrações tipo stretching (v_{as} e v_s) relativo à unidades Q^1 e a banda no intervalo de 1148 à 1321 cm^{-1} é atribuída à vibrações tipo stretching (v_{as} e v_s) relativo os oxigênios pontes (O_p) da espécie fosfato Q^2 . Na tabela 6.3 esta indicada as designações e posições dos modos vibracionais Raman

Designações	P-O-P (O_p) Stretching Simétrico	P-O-P (O_p) Stretching Assimétrico	PO_3^{2-} Stretching Simétrico	PO_3^{2-} Stretching Assimétrico	O_{np} Stretching Simétrico	O_{np} Stretching Assimétrico
Posição (cm^{-1})	691	731	966	1067	1150	1220

Tabela 6.3: Designações dos modos vibracionais Raman e suas respectivas posições para o vidro de $x = 0$.

Observando os espectros dos precursores cristalinos na região de altas frequências (1000 – 1400 cm^{-1}) e observando a evolução das frequências dos modos vibracionais, onde são intermediarias entre as frequências dos extremos de composição, nos indica que o comportamento da solução sólida pode ser considerado como a um modo onde o

espectro vibracional preserva o mesmo número de modos ativos no espalhamento Raman, mas cujas frequências variam com a concentração do átomo substituto. Este fato fica mais claro comparando os extremos de composição:

- o vidro com $x = 0$ e seu respectivo cristal: nota-se uma correspondência direta das frequências dos modos vibracionais presentes no vidro com o seu cristal.
- o vidro com $x = 1$ e seu respectivo cristal: esta correspondência não é tão evidente como no caso anterior, porém este fato se deve que no vidro existem alumínio com diferentes números de coordenação ($Al(VI)$, $Al(V)$ e $Al(IV)$) enquanto no cristal existe um único tipo de Al ($Al(VI)$).

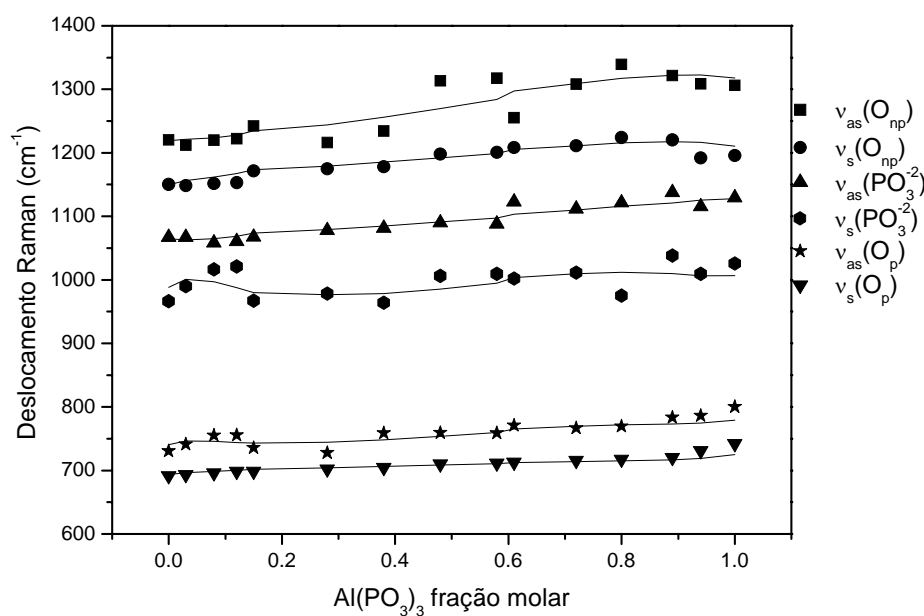


Figura 6.10: Variação da frequência dos modos vibracionais com o aumento da fração molar do $Al(PO_3)_3$.

A figura 6.10 mostra a variação da frequência dos modos vibracionais. Dentro da incerteza associada à determinação da posição dos picos nos espectros observa-se um incremento uniforme das frequências de vibração com um incremento da concentração de Al , devido ao fato da substituição atômica de Pb por Al , pois as frequências dos modos vibracionais são inversamente proporcionais à massa atômica do átomo substituto.

6.6 – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

6.6.1 – ^{31}P – MAS RMN

Primeiramente será apresentado os resultados referentes ao preparo do precursor cristalino $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e posteriormente os resultados referentes aos vidros estudados nesta dissertação.

6.6.1.1 – Precursor Cristalino ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$)

Como fora descrito no capítulo 5 (seção 5.1.2), foram estudados inicialmente 4 métodos distintos de fosfatações e após conhecermos o melhor método de fosfatação foram realizadas 5 variações neste método a fim de otimizar este processo.

Na figura 6.11 está mostrado o espectro de ^{31}P -MAS RMN dos materiais resultantes das fosfatações obtidos por diferentes métodos.

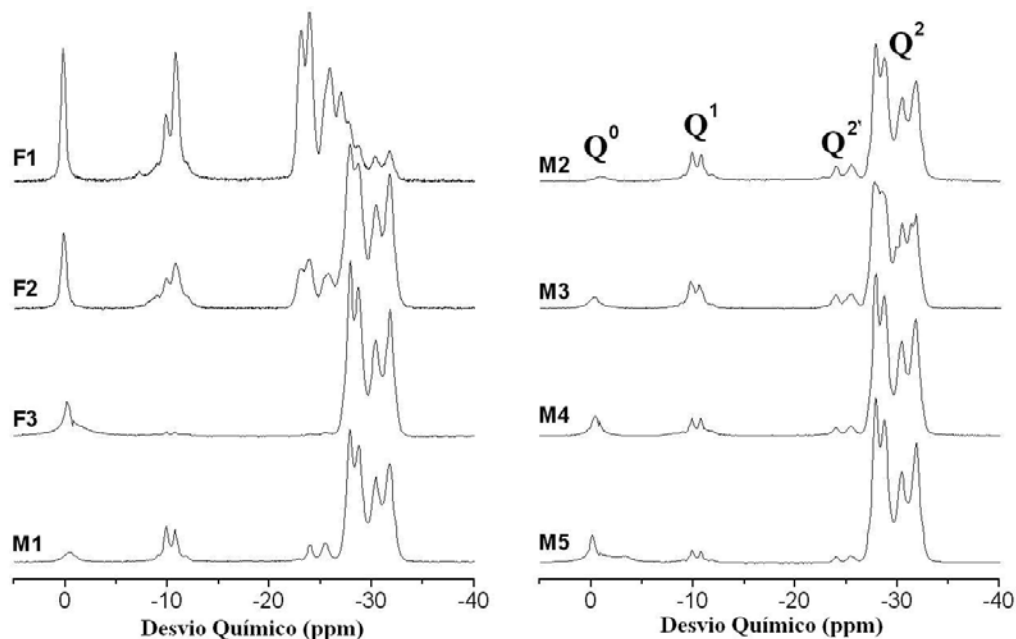


Figura 6.11: Espectro de ^{31}P do precursor cristalino $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ preparado com diferentes processos

Observando a figura 6.11 é possível verificar que a presença de espécies do tipo: Q^0 , Q^1 , $\text{Q}^{2'}$ e Q^2 .

As espécies Q^n observadas identificadas em função da posição:

- 0 ppm: espécie Q^0 devido a presença de orto-fosfato ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)

- -10 ppm: espécie Q^1 devido à presença de piro-fosfato ($Pb_2P_2O_7$)
- -25 ppm: espécie $Q^{2'}$ devido à presença de metafosfato ($Pb(PO_3)_2$), que podem estar vinculados a presença de cadeias curtas de fosfatos, -30 ppm: espécie Q^2 devido à presença de metafosfato ($Pb(PO_3)_2$), que são vinculados a presença de longas cadeias de fosfatos

Para o metafosfato de chumbo ideal é esperado apenas a presença de espécies do tipo Q^2 , que indicam que a rede fosfato é formada por cadeias infinitas^[56]. A presença da espécie do tipo $Q^{2'}$ é a mais preocupante, pois está relacionada a defeitos ou alterações na estequiometria da fase metafosfato, indicando que tais cadeias deixam de ser infinitas e se quebram devido a ligações com grupos OH. Na figura 5.10 observa-se a presença de inúmeras linhas vinculadas a espécie tipo Q^2 , este fato se deve a gama de possíveis ambientes de coordenação diferentes para o *Pb*.^[56]

A tabela 6.4 mostra a quantidade das espécies Q^n , obtidas através da integração numérica (método dos mínimos quadrados) das linhas de RMN, para os diferentes processos.

Métodos	Q^0 (%)	Q^1 (%)	$Q^{2'}$ (%)	Q^2 (%)
F1	5.7	15	49	31
F2	3.9	7.4	13	76
F3	5	0.7	0.9	93
M1	1.6	7	6.9	84
M2	0.6	6.8	5.7	87
M3	1.8	5.3	6.5	86
M4	1.7	3	3.2	92
M5	1.1	4.2	3.8	91

Tabela 6.4: Quantidade das espécies Q^n presentes nos precursores cristalinos

O parâmetro usado para avaliar qual dentre todos os métodos é o melhor para a preparação do $Pb(PO_3)_2$, foi a razão entre a quantidade das espécies Q^2 e $Q^{2'}$. O produto obtido do M4 foi aquele que obteve maior razão, e dessa forma foi usado na preparação de todos os vidros estudados nesta dissertação.

6.6.1.2 – Vidros

A figura 6.12 mostra a evolução dos espectros de RMN de alta resolução de ^{31}P para o sistema vítreo $(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 \cdot x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, em função do aumento da fração molar x .

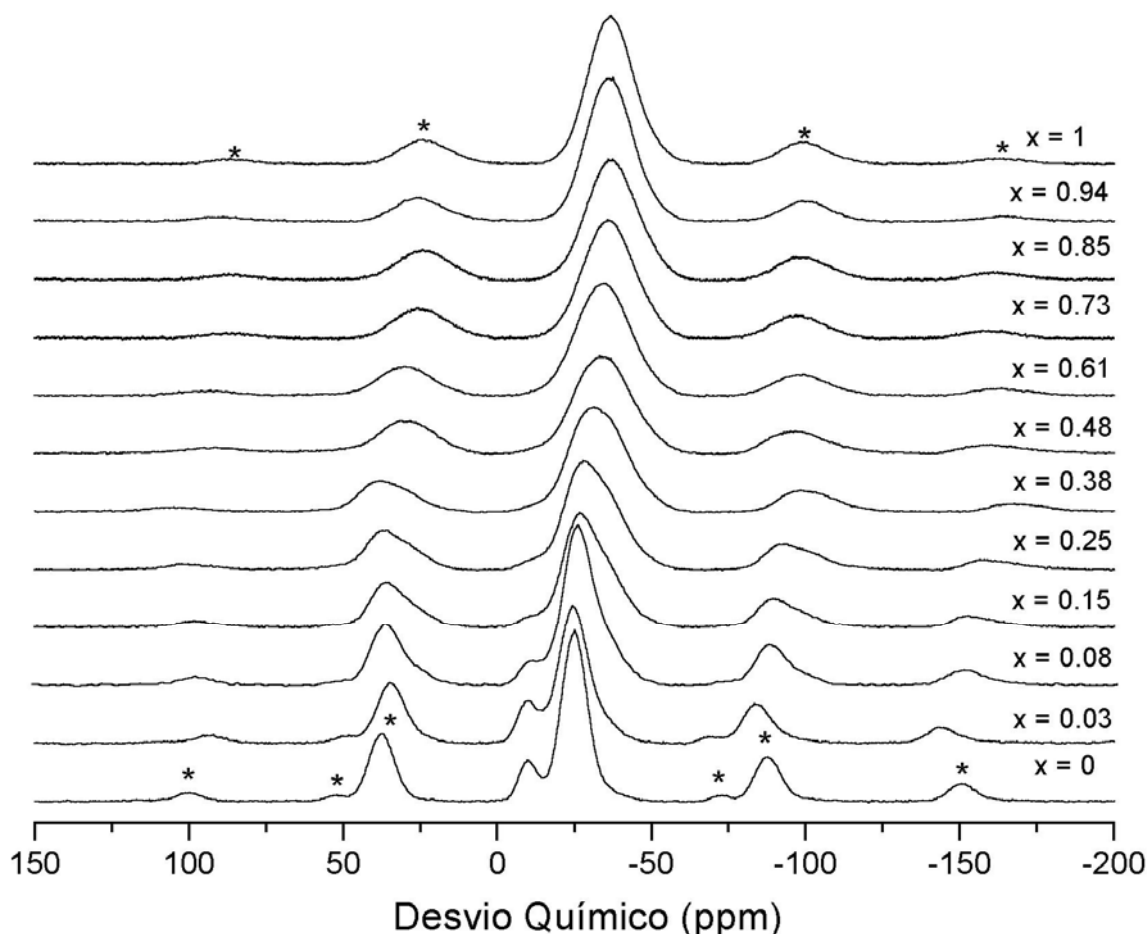


Figura 6.12: Espectros de ^{31}P – RMN MAS dos vidros, com o aumento da fração molar x . Os asteriscos indicam bandas laterais.

No intervalo com $0 \leq x \leq 0.48$, foi possível identificar a presença de linhas espectrais em torno de -10, -25 e -36ppm, como pode ser observado na figura 6.13 que mostra o ajuste pelo método de mínimos quadrados do espectro do vidro com $x = 0$, onde as funções ajustadas foram do tipo gaussianas, sendo cada gaussiana correspondente à uma espécie Q^n . Tais linhas foram identificadas como sendo espécies Q^1, Q^2 e $Q^2(\text{mAl})$ através de uma comparação com trabalhos existentes na literatura.^[36,38,39,59]

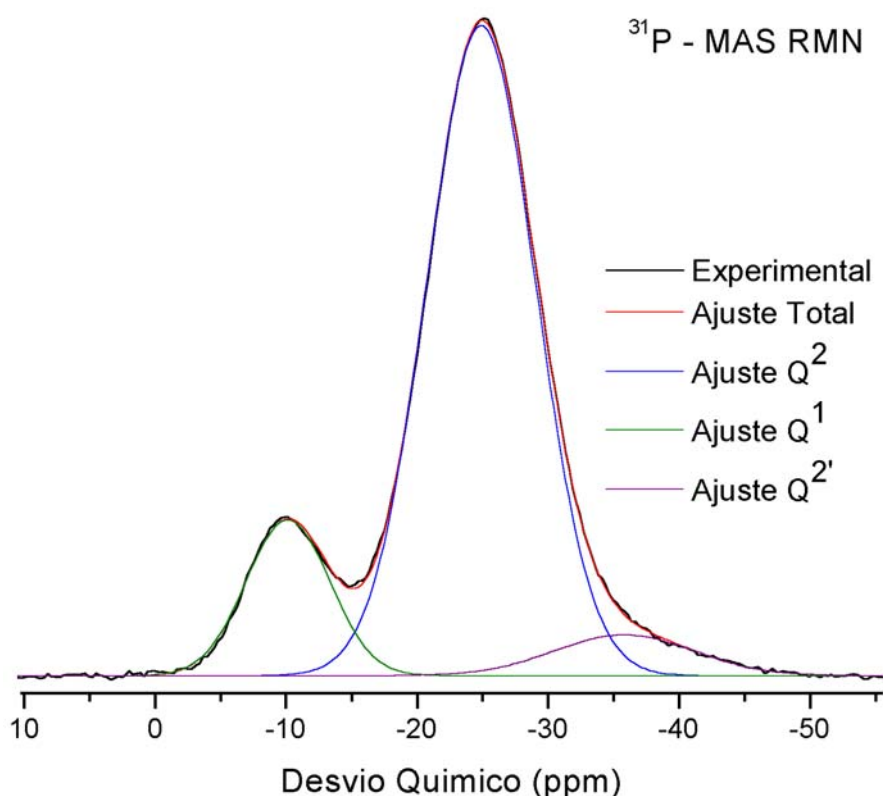


Figura 6.13: Ajuste realizado do vidro com $x = 0$, onde foi possível identificar a presença das espécies Q^1 , Q^2 e $Q^{2'}$.

Para cada oxigênio ponte O_p ligado ao P , o δ_{iso} desloca-se entre -10 a -15 ppm^[36]. Portanto, podemos identificar a espécie Q^n em torno de -10 ppm como sendo uma espécie Q^1 e a espécie Q^n em torno de -25 ppm como sendo uma espécie tipo Q^2 que compartilham os O_{np} com Pb , formando duas pontes $P-O-Pb$. A presença da espécie Q^1 indica que a cadeia de tetraedros fosfato não é infinita, sendo os extremos dessas cadeias os tetraedros tipo Q^1 . Observamos uma espécie $Q^{2'}$ no vidro com $x = 0$ diferenciada dos Q^2 mais abundantes que atribuímos às cadeias longas, onde tais espécies podem estar associadas à presença de anéis curtos (de três a quatro tetraedros no máximo). Com o incremento de Al ao sistema vítreo ocorre o surgimento de outros ambientes de Q^2 chamados de $Q^2(mAl)$ vinculados a tetraedros tipo Q^2 que possuem ligações com um Al ou até dois Al , o δ_{iso} deste grupo acidentalmente cai na região dos Q^2 , de forma que perdemos resolução e agora a linha Q^2 mais blindada é uma mistura de linhas: $Q^2(mAl)$ e $Q^{2'}$. Em geral, acreditamos que a linha Q^2 mais blindada é principalmente devida a $Q^2(mAl)$ devido ao fato do aumento da

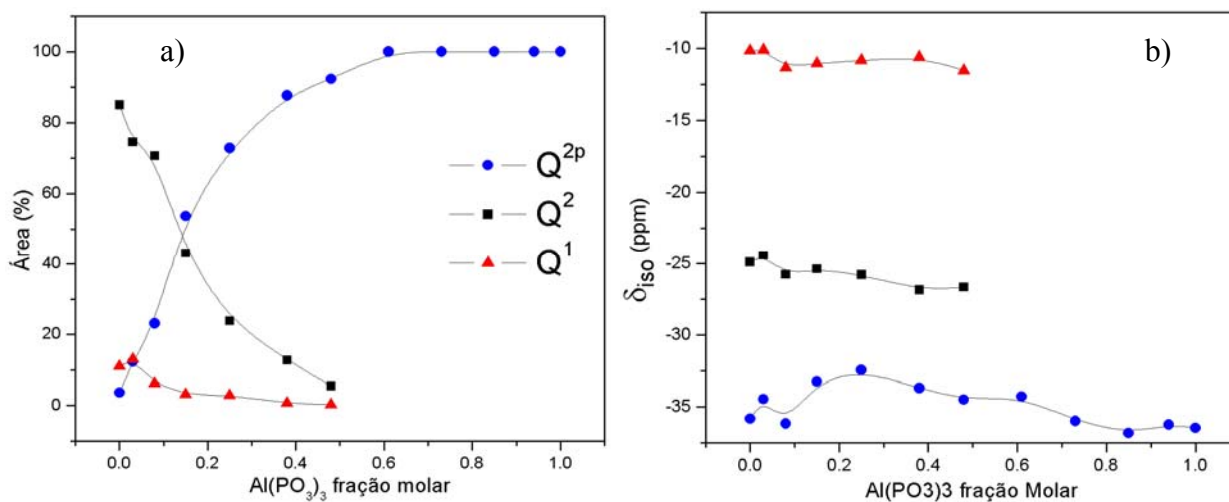
incorporação de *Al* ao sistema vítreo e que a linha $Q^{2'}$ desaparece com o aumento de *Al*. O termo Q^2 é adotado como sendo tetraedros Q^2 ligados a apenas *Pb*, esta nomenclatura será seguida em toda esta dissertação.

Na tabela 6.5 esta indicada a quantidade de cada espécie Q^n presente no vidro, bem com o δ_{iso} e a largura da linha.

Vidro	Q^1			Q^2			$Q^2(mAl)$		
	δ_{iso} (ppm)	Intensidade (%)	Largura (ppm)	δ_{iso} (ppm)	Intensidade (%)	Largura (ppm)	δ_{iso} (ppm)	Intensidade (%)	Largura (ppm)
0	-10	11	8	-25	85	10	-36 (Q^2)	4(Q^2)	13(Q^2)
0.03	-10	13	8	-25	75	11	-34	12	13
0.08	-11	6	9	-26	71	11	-36	23	13
0.15	-11	3	9	-26	43	11	-33	54	18
0.25	-11	3	9	-26	24	10	-32	73	20
0.38	-11	1	7	-27	13	10	-34	88	20
0.48	-12	1	6	-27	6	8	-34	94	20
0.61	-	-	-	-	-	-	-35	100	20
0.73	-	-	-	-	-	-	-37	100	20
0.85	-	-	-	-	-	-	-37	100	18
0.94	-	-	-	-	-	-	-37	100	17
1	-	-	-	-	-	-	-37	100	17

Tabela 6.5: Intensidade, δ_{iso} e largura de linha para cada espécie Q^n .

Na figura 6.14 esta ilustrado a intensidade de cada espécie Q^n , o δ_{iso} e a largura da linha em função de *x*.



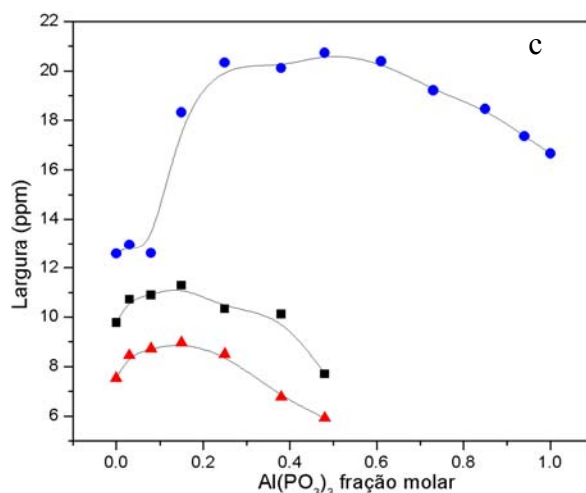


Figura 6.14: a) Intensidade, b) δ_{iso} , c) Largura da linha em função de x . As linhas são guias.

Pela figura 6.14 a) observa-se uma composição ($x \approx 0.48$) onde não é possível distinguir a presença das espécies Q^2 e Q^1 , este fato está de acordo com a figura 6.14c) onde nota-se que a partir dessa composição a largura da linha $Q^2(mAl)$ aumentou de forma que não foi possível distinguir tais espécies fosfatos.

Na tabela 6.6 mostra os valores do parâmetro de assimetria (η) e a anisotropia de desvio químico (Δ) obtidos através da análise de Herzfeld-Berger

Vidros (x)	Q^1		Q^2		$Q^2(mAl)$	
	η	Δ (ppm)	η	Δ (ppm)	η	Δ (ppm)
0	0.93	-77	0.43	-122	-	-
0.03	0.51	-85	0.70	-121	0.97	-100
0.94	-	-	-	-	0.64	86
1	-	-	-	-	0.64	69

Tabela 6.6: Dados obtidos através da análise de Herzfeld-Berger

Somente foi realizada a análise de Herzfeld-Berger nos vidros próximos aos extremos de composição, devido ao fato da análise não fornecer dados confiáveis para os vidros com composição intermediária. Pois nas composições intermediárias as áreas devido às bandas laterais, não puderam ser ajustadas de maneira confiável.

6.6.2 – ^{31}P - estático

A figura 6.15 mostra os espectros estáticos de ^{31}P da evolução do sistema vítreo $Pb - Al$ metafosfato.

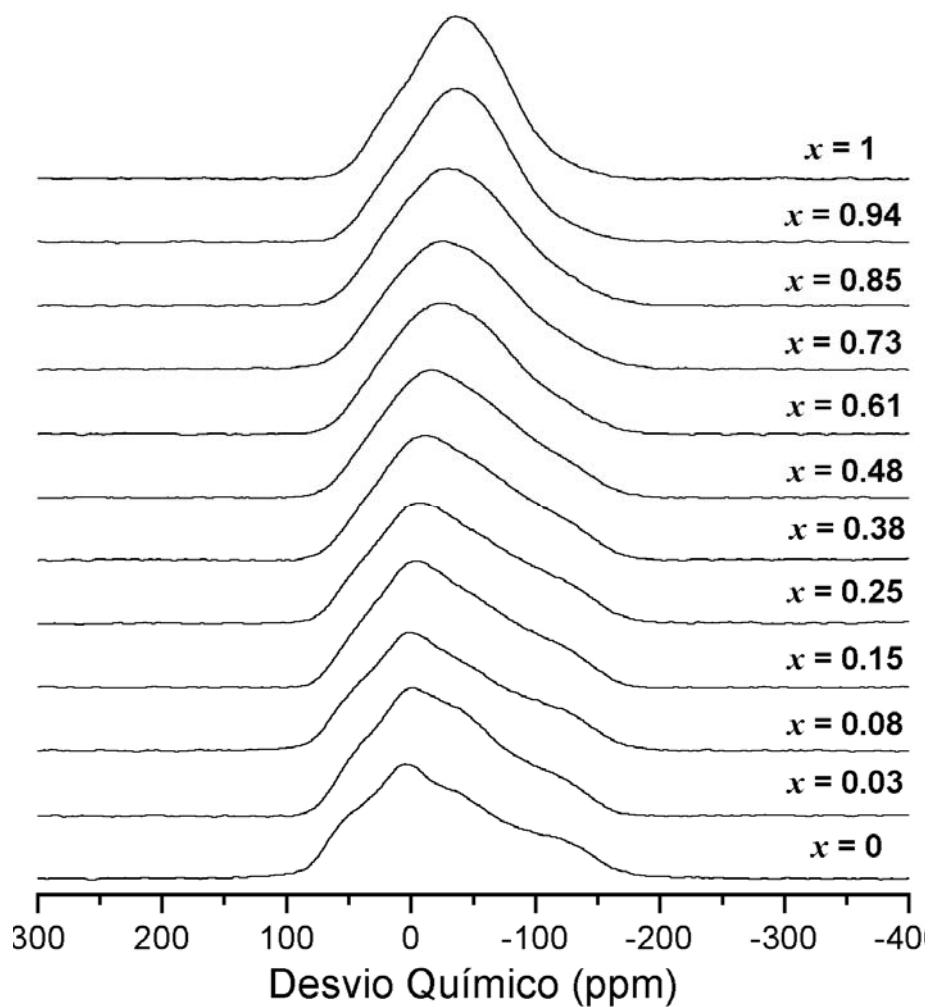


Figura 6.15: Espectros estáticos de ^{31}P

A partir destes espectros foi possível obter o δ_{iso} médio, como pode ser observado na figura 6.16.

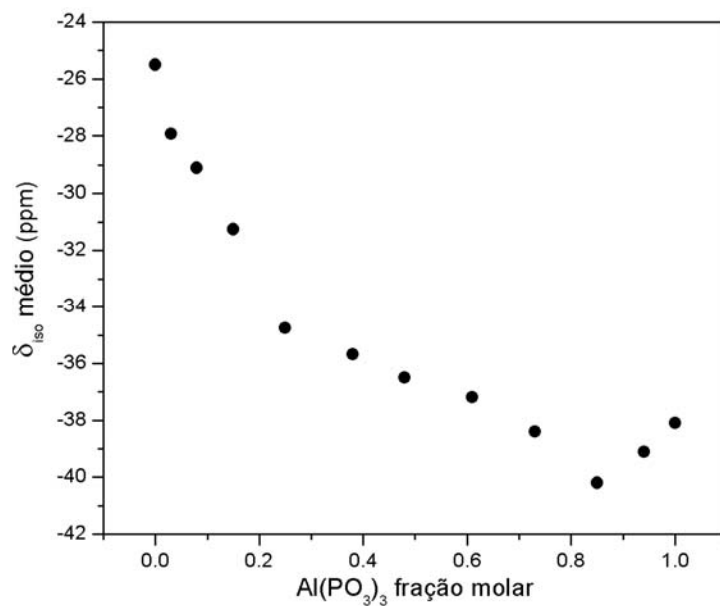


Figura 6.16: δ_{iso} médio em função da fração molar x .

Utilizando os dados obtidos pela análise de Herzfeld-Berger da tabela 6.6, foi possível simular numericamente o espectro estático para os vidros com $x = 0$ e 1, como podem ser vistos nas figuras 6.17 e 6.18. Para as demais composições a simulação não era confiável, devida, a alta desordem do sistema, onde isto não foi considerado no algoritmo do programa de simulação.

Na simulação foram utilizados três padrões de pó, para cada uma das espécies Q^n observadas nos espectros de ^{31}P -MAS do vidro de $x = 0$.

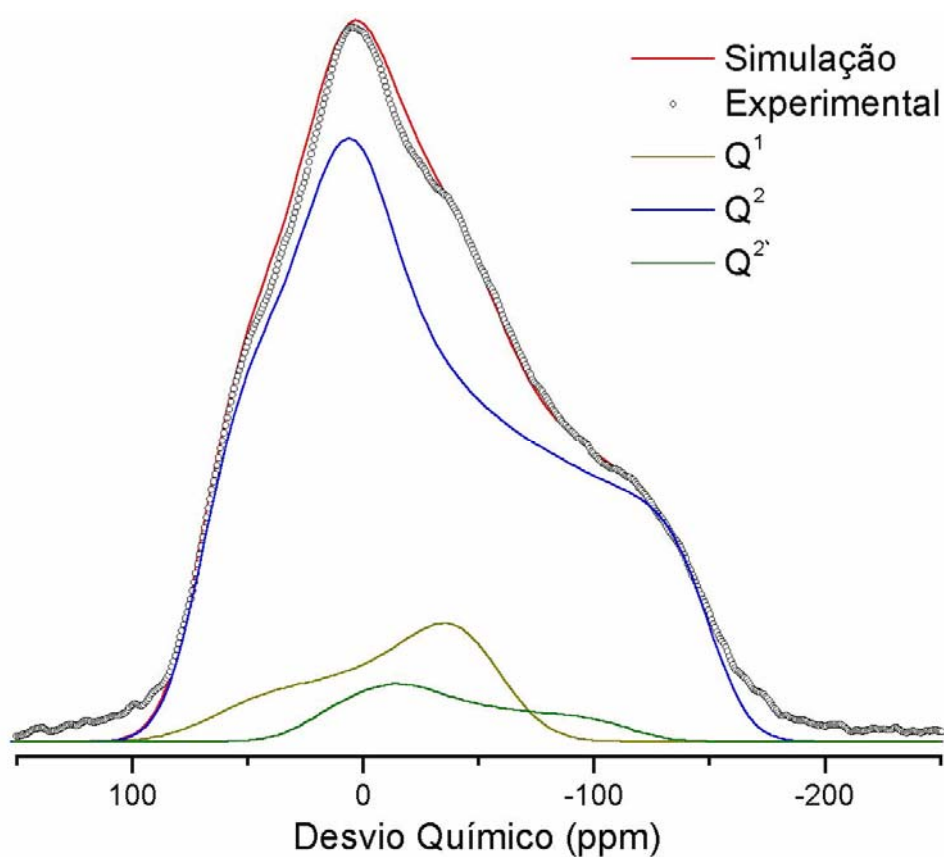


Figura 6.17: Simulação numérica do espectro estático de ^{31}P do vidro com $x = 0$

Para o vidro com $x = 1$ foi utilizado um único padrão de pó, para a espécie Q^n observada.

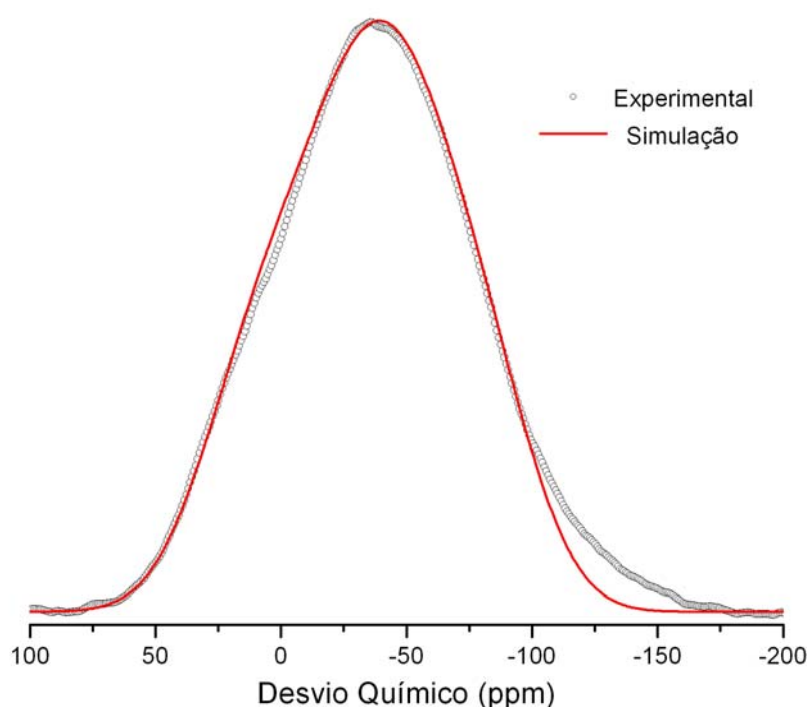


Figura 6.18: Simulação numérica do espectro estático de ^{31}P do vidro com $x = 1$

A partir da simulação foi possível obter o δ_{iso} , a intensidade, o parâmetro de assimetria e ao parâmetro de anisotropia, estes valores estão mostrados na tabela 6.7.

	Espécies (Q^n)	δ_{iso} (ppm)	Intensidade (%)	η	Δ (ppm)
$x = 0$	Q^1	-10.5 ± 0.5	11 ± 2	0 ± 0.2	77 ± 5
	Q^2	-24.3 ± 0.5	83 ± 2	0.5 ± 0.2	-126 ± 5
	$Q^2(\text{mAl})$	-35.8 ± 0.5	6 ± 2	0.5 ± 0.2	-81 ± 5
$x = 1$	$Q^2(\text{mAl})$	-36.1 ± 0.5	100 ± 2	0.9 ± 0.2	64 ± 5

Tabela 6.7: Valores obtidos a partir da simulação numérica do espectro estático de ^{31}P para o vidro com $x = 0$.

Comparando os dados da tabela 6.7 com os parâmetros (δ_{iso} , intensidade) obtidos dos espectros de ^{31}P -MAS mostrados nas tabelas 6.5 e 6.6, observou-se que ambos métodos estão de acordo, sendo apenas o parâmetro de assimetria pouco confiável obtido na simulação, devido ao erro associado à sua determinação.

O vidro com $x = 0.94$, foi simulado utilizando dois padrões de pó distintos e obteve uma boa concordância com o espectro experimental, foi obtido a partir dessa simulação o valor do δ_{iso} , também foi obtido o valor das intensidades como sendo de 55% e 45%. Porém, não possuímos argumentos para qualificar tal simulação como fisicamente correta, pois, caso houvesse dois sítios Q^2 inequivalentes em proporções praticamente iguais,

estes derivam ser observados nos experimentos de ^{31}P -MAS. O fato de simular de maneira incompleta com um padrão de pó é evidência indireta de que a estrutura é mais complexa, como por exemplos ambientes diferentes de P com δ_{iso} semelhantes de forma que não são possíveis distingui-los separadamente através dos experimentos de ^{31}P -MAS.

6.6.3 – ^{207}Pb – VOCS RMN

A figura 5.19 mostra os espectros estáticos de ^{207}Pb dos vidros do sistema vítreo Pb - Al metafosfato utilizando a técnica de VOCS.

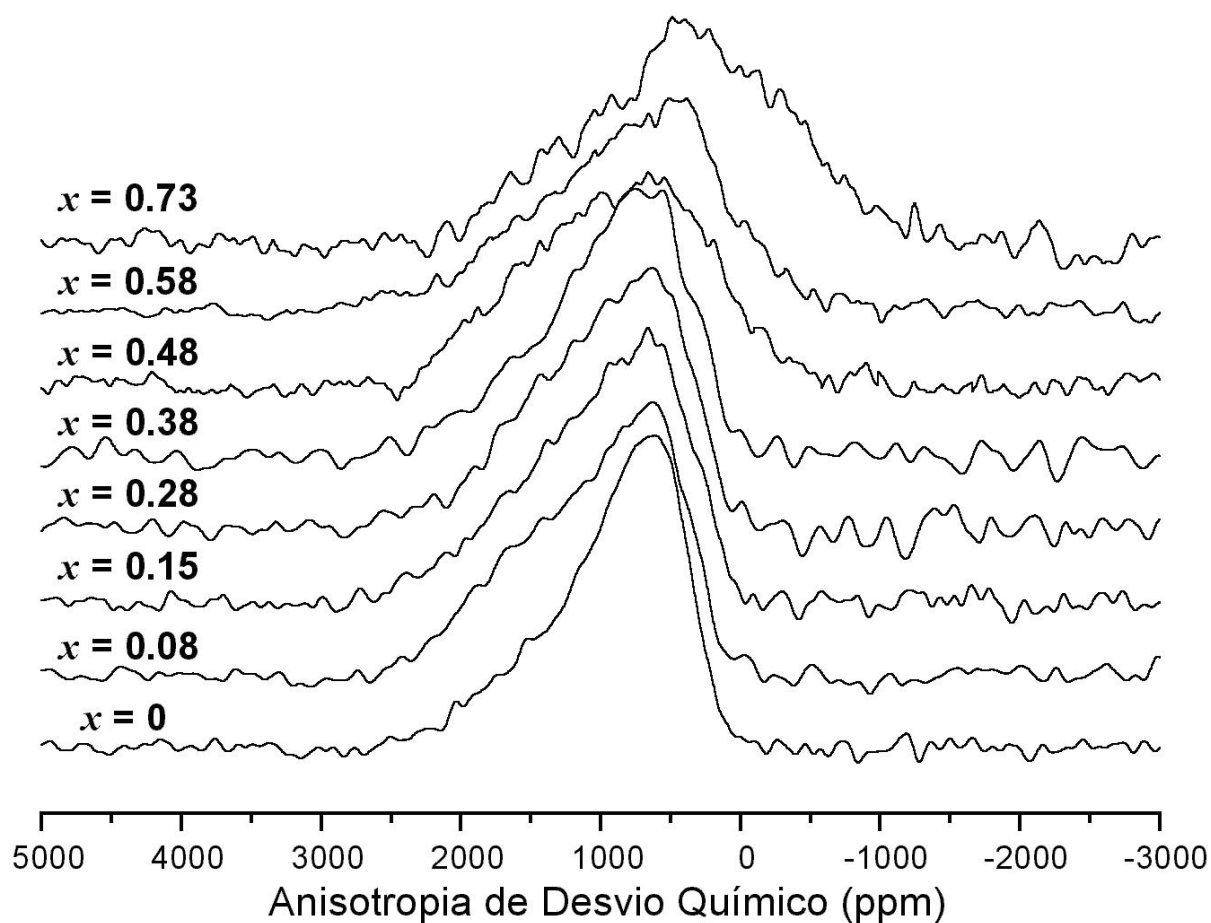


Figura 6.19: Espectros de ^{207}Pb obtido através da técnica de VOCS

Foram realizadas medidas até o vidro com $x = 0.73$, pois, acima desta composição a relação sinal/ruído era muito baixa, tornando a análise destes dados pouco confiáveis.

A figura 6.20 mostra para o caso do vidro de $x = 0$ como é obtido o espectro final de ^{207}Pb através da soma dos espectros parciais, irradiados a passos iguais de 60KHz, na faixa de frequências de 0 até 180 KHz

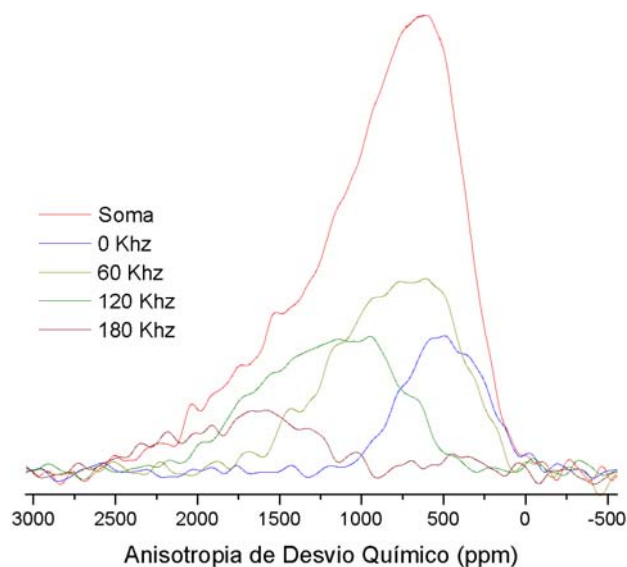


Figura 6.20: Espectro soma do ^{207}Pb obtido através da soma dos espectros parciais.

A partir dos espectros mostrados na figura 6.19, foi possível obter o valor $\bar{\delta}_{iso}$ e dessa forma encontrar o valor do CN médio utilizando a equação 3.26. Os valores do CN médio obtidos mediante este procedimento podem ser observados na figura 6.21.

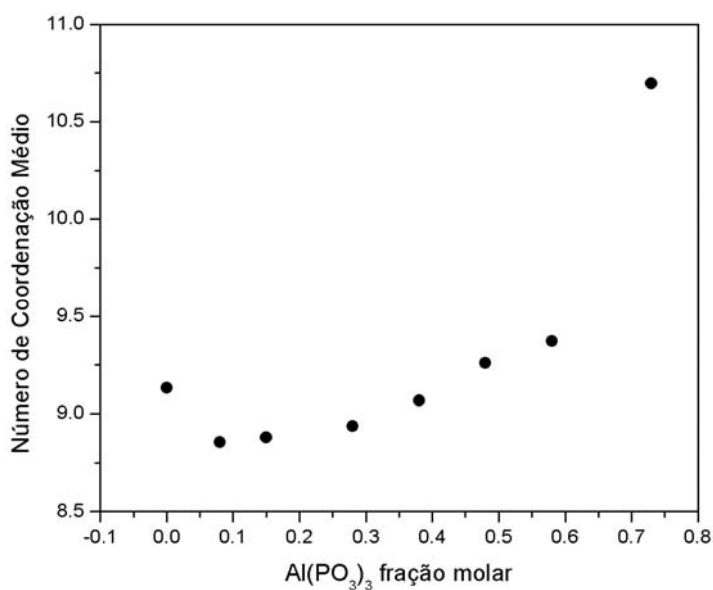


Figura 6.21 NC médio do Pb em função da fração molar x .

O acréscimo na quantidade de Al , ainda que em pequenas quantidades, produz uma redução apreciável no CN médio do Pb , como pode ser conferido comparando os valores

obtidos para $x = 0$ (NC = 9.2) e $x = 0.03$ (NC = 8.7). Este comportamento pode ser conferido diretamente no espectro de $x = 0.08$ da figura 6.19, onde há um aumento da intensidade na região de desvios entre 1500 e 2000 ppm. Por outro lado, a presença de sinal na região de desvios entre 2200 e 2500 ppm, para os vidros com baixa quantidade de *Al*, sugere que uma pequena quantidade de *Pb* pode estar atuando como formador da rede.

6.6.4 – ^{27}Al – MAS RMN

A figura 6.22 mostra os espectros de RMN de alta resolução de ^{27}Al utilizando a técnica de MAS para o sistema vítreo *Pb–Al* metafosfato com o aumento da fração molar x .

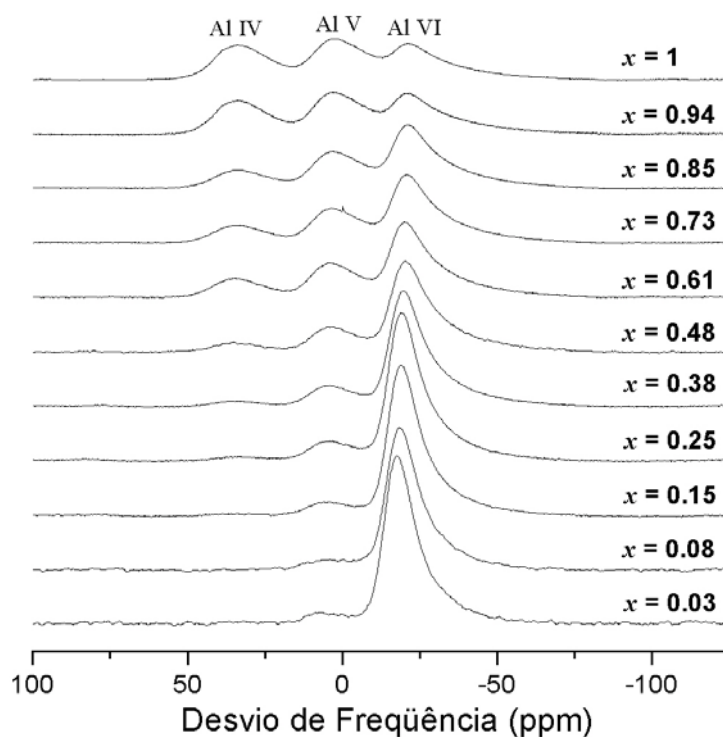


Figura 6.22: Espectros de ^{27}Al – RMN MAS dos vidros, com o aumento da fração molar x

Foram identificados a presença de três tipos de *Al* com ambientes de coordenação diferentes: *Al(IV)*, *Al(V)* e *Al(VI)*. Através da integração numérica destes espectros utilizando o método de mínimos quadrados, com múltiplas funções gaussianas, obteve-se a quantidade percentual relativa a cada tipo de *Al*, como pode ser visto na figura 6.23^[11].

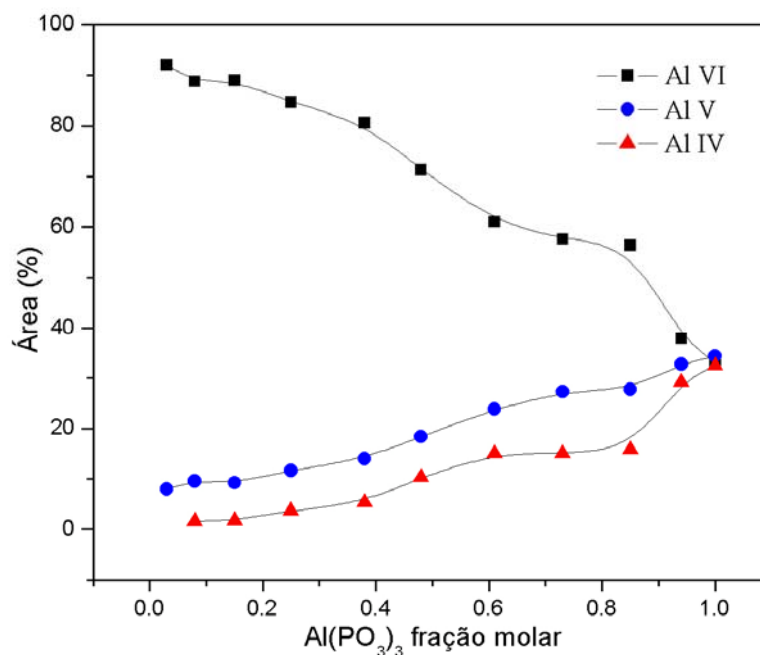


Figura 6.23: Quantidade percentual para cada tipo de Al em função da fração molar x .

A figura 6.23 mostra que a quantidade de cada tipo de Al tende a ser igual no vidro com $x = 1$, porém, era esperado que no extremo superior da composição ($x = 1$), fosse possível verificar a presença de um único tipo de Al (no caso Al(VI)), como é observado para o espectro do cristal de Al(PO₃)₃^[38]. A observação dos três ambientes de coordenação com a mesma proporção, mostra de fato diferenças estruturais consideráveis no vidro de $x = 1$ com relação ao cristal. O que indica que uma fração significativa de Al está atuando como formador em grupos tetraédricos.

Utilizando a equação 3.49 é possível calcular a CN médio do Al em função da fração molar x , como pode ser observado na figura 6.24. Nota-se que o NC médio segue uma variação contínua com a composição, indicando que não ocorre uma mudança drástica da rede fosfato.

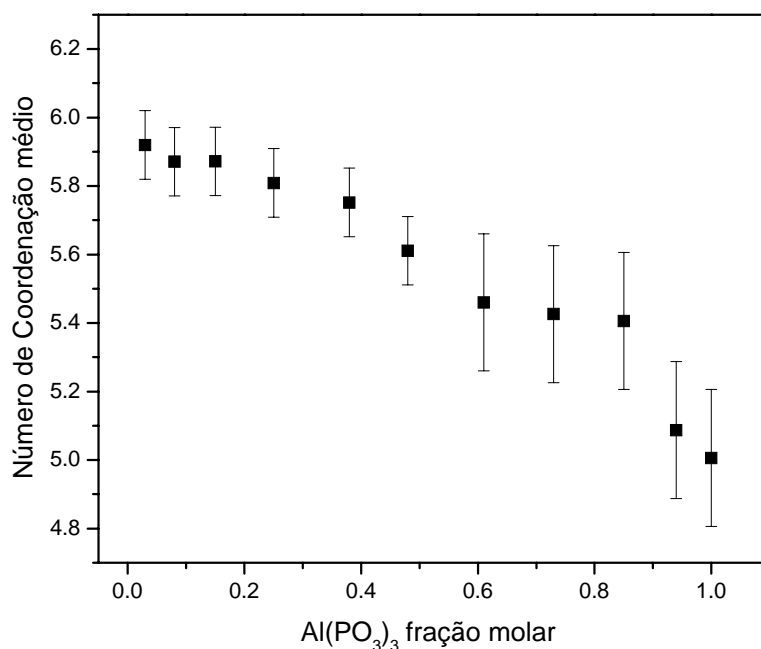


Figura 6.24: Número de coordenação médio do Al em função da fração molar x .

6.6.5 – ^{27}Al -3QMAS RMN

A figura 6.25 ilustra alguns dos espectros típicos medidos para a serie de vidros, correspondentes aos vidros com $x = 0.25$ e $x = 0.94$, utilizando a técnica de 3Q-MAS do ^{27}Al .

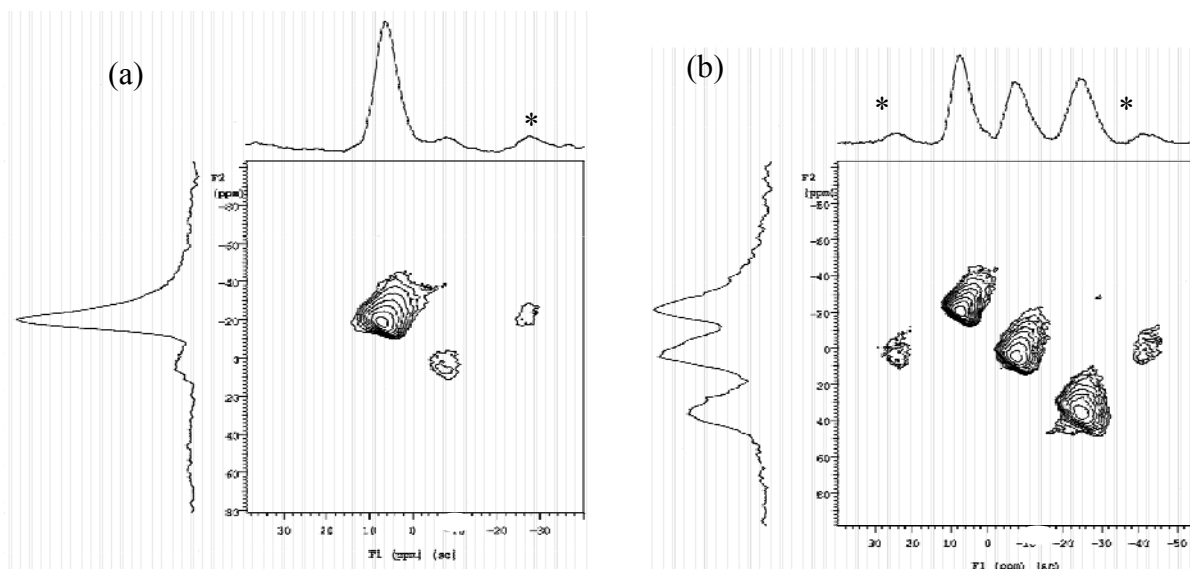


Figura 6.25: Espectros de ^{27}Al -3Q-MAS dos vidros de (a) $x = 0.25$ e (b) $x = 0.94$. F2: dimensão anisotrópica. F1: dimensão isotrópica. Asteriscos: bandas laterais.

Na tabela 6.8 são apresentados os valores para o δ_{iso} e o parâmetro de acoplamento quadrupolar elétrico Pq , calculados a partir dos valores de frequência isotrópica e anisotrópica das linhas resolvidas nos espectros bidimensionais.

Vidros	Al(IV)		Al(V)		Al(VI)	
	δ_{iso} (ppm)	Pq (MHz)	δ_{iso} (ppm)	Pq (MHz)	δ_{iso} (ppm)	Pq (MHz)
0.08	-	-	-	-	-14.5 ± 0.2	0.8 ± 0.5
0.15	-	-	12.3 ± 0.2	1.5 ± 0.5	-14.6 ± 0.2	0.9 ± 0.5
0.25	-	-	11.9 ± 0.2	1.9 ± 0.5	-15.1 ± 0.2	0.8 ± 0.5
0.38	-	-	10.9 ± 0.2	1.7 ± 0.5	-15.3 ± 0.2	0.4 ± 0.5
0.48	41.4 ± 0.2	2.0 ± 0.5	9.6 ± 0.2	1.4 ± 0.5	-15.9 ± 0.2	0.4 ± 0.5
0.61	41.4 ± 0.2	2.1 ± 0.5	10.0 ± 0.2	2.2 ± 0.5	$-15,6 \pm 0.2$	0.9 ± 0.5
0.73	40.4 ± 0.2	1.3 ± 0.5	9.3 ± 0.2	1.1 ± 0.5	$-16,0 \pm 0.2$	0.4 ± 0.5
0.85	39.9 ± 0.2	2.0 ± 0.5	9.8 ± 0.2	1.7 ± 0.5	$-16,3 \pm 0.2$	0.9 ± 0.5
0.94	42.0 ± 0.2	2.4 ± 0.5	10.9 ± 0.2	2.2 ± 0.5	$-16,2 \pm 0.2$	1.4 ± 0.5
1	42.0 ± 0.2	2.2 ± 0.5	10.6 ± 0.2	1.9 ± 0.5	$-16,3 \pm 0.2$	1.3 ± 0.5

Tabela 6.8: δ_{iso} e Pq obtidos dos espectros de ^{27}Al -3QMAS RMN.

Na figura 6.27 são mostrados os valores do δ_{iso} para cada tipo de Al em função da fração molar x .

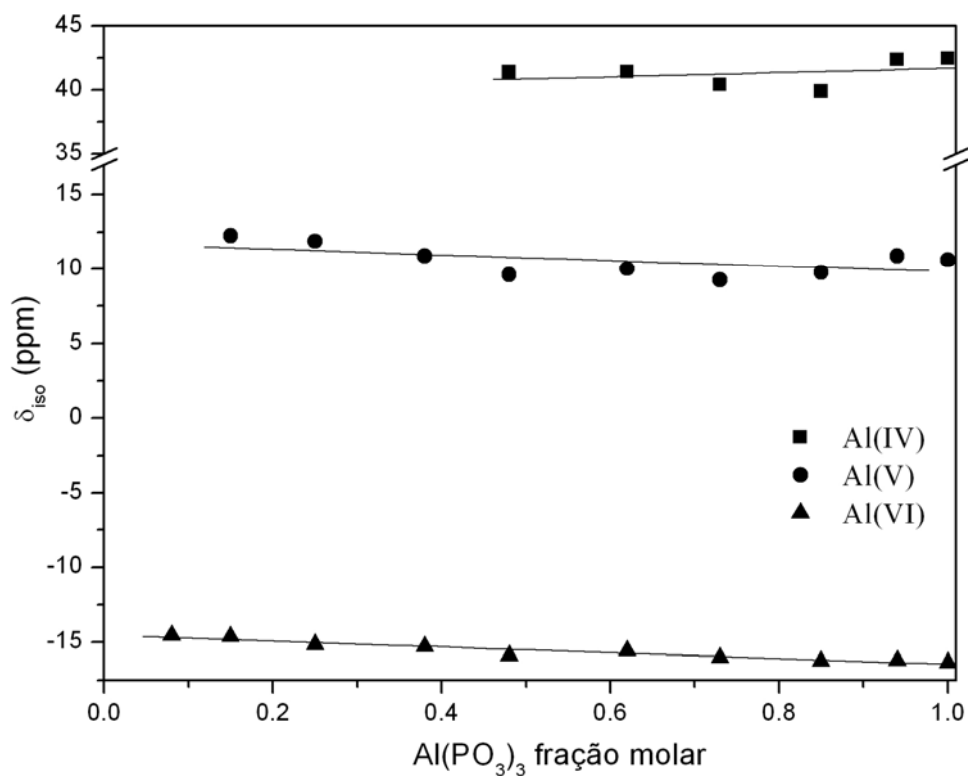


Figura 6.27: Desvio químico isotrópico δ_{iso} de ^{27}Al em função da concentração de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. As linhas são guias.

Observa-se que com o aumento de x os valores de δ_{iso} referentes aos Al(VI) e Al(V) sofrem um decréscimo da ordem de 2ppm entre as composições extremas. O comportamento contínuo do δ_{iso} com a concentração de Al mostra que não ocorrem mudanças drásticas na estrutura vítrea. Por outro lado, a dependência linear observada está relacionada com a troca uniforme de Pb por Al ao longo da rede de fosfatos. A substituição de uma ligação $Pb-O$ por $Al-O$, esta última de maior intensidade, requer maior transferência de carga desde os tetraedros fosfatos. Esta transferência afeta também ligações $Al-O-P$ próximas, diminuindo a densidade eletrônica ao redor destes Al ^[62]. O resultado é um desvio químico isotrópico de ^{27}Al levemente mais negativo, diretamente proporcional à concentração de Al no sistema.

Os valores de Pq para cada coordenação, proporcionais ao gradiente de campo elétrico, são decrescentes na ordem Al(IV), Al(V) e Al(VI) e refletem o menor grau de simetria para os ambientes com menores números de coordenação. No caso do Al(VI) os valores obtidos foram substancialmente baixos comparados com outros vidros metafosfatos de Al ^[38], onde foram medidos valores da ordem de 1.5MHz numa extensa faixa de concentrações, indicando que os octaedros de coordenação são altamente regulares. Como função da composição, não se observa nos valores de Pq uma tendência definida de variação, dentro da incerteza da avaliação, e portanto a simetria dos ambientes se mantém invariante.

Capítulo 7

Discussão dos Resultados

Neste capítulo, aprofundaremos as discussões a respeito dos resultados experimentais apresentados no capítulo anterior.

7.1 – Evolução da T_g e densidade com a composição

Para vidros com baixas concentrações de Al , com x entre 0 e 0.08, observou-se um aumento mais acentuado na T_g , como pode ser observado na figura 6.7 que ilustra o comportamento da T_g com o aumento da quantidade de Al . Este comportamento pode estar associado ao surgimento de ligações P-O-Al-O-P, que conectam duas cadeias de fosfatos adjacentes^[39] através de um poliedro de Al , por sua vez restringindo a mobilidade das cadeias de fosfatos, e também pelo fato das ligações Al-O serem mais fortes que as Pb-O^[20] e dessa forma provocando um aumento súbito na T_g .

Das medidas de densidades que estão ilustradas na figura 6.4 observou-se um decréscimo praticamente linear para vidros com composições acima de $x = 0.1$. Este decréscimo uniforme da densidade se deve a troca de Pb por Al , onde a diferença de massa entre Pb e Al , 207 u.m.a. e 27 u.m.a. respectivamente, é muito mais significativa que a diferença entre seus respectivos raios iônicos, 1.20 \AA (Pb^{+2}) e 0.5 \AA (Al^{+3})^[20].

Para os vidros com $x \leq 0.1$, a taxa de decréscimo da densidade é maior que a observada pela simples troca de íons (linear com x), como observada para x maiores. Existe um outro efeito contribuindo ao decréscimo, que se deve ao fato do empacotamento das cadeias de fosfatos ser maior em $x \approx 0$, tornando estes vidros mais densos.

Tais comportamentos apresentados pela T_g e pela densidade nos vidros com baixa concentração de Al , parecem contraditórios pelo fato que este aumento súbito na T_g atribuído ao surgimento das ligações $P-O-Al-O-P$ descritos anteriormente, deveriam provocar uma queda menos acentuada da densidade desses vidros. Porém, estes comportamentos são atribuídos ao fato que nos vidros com $x \approx 0$; sendo mais compacto o empacotamento das cadeias e os vínculos entre elas devem ser mais fracos indicando a presença de poucas pontes $P-O-Pb-O-P$. Com a adição de Al este maior empacotamento das cadeias desaparece provocando uma queda súbita na densidade, porém, os vínculos entre elas se tornam mais fortes devido ao surgimento de pontes $P-O-Al-O-P$, provocando um aumento mais acentuado na T_g .

7.2 – Modos Vibracionais Raman

Foram identificados modos vibracionais Raman tipo stretching relativos aos O_p , O_{np} e grupos $Q^{1[49,55]}$. Observa-se que o vidro com $x = 0$ apresenta uma boa correlação das frequências do modos vibracionais com seu respectivo cristal, como pode ser observado na figura 6.8 que ilustra os espectros Raman dos vidros e dos cristais.

Para a faixa de frequências entre 1000 e 1400 cm^{-1} relacionada as vibrações relativas aos O_{np} , que são as mais sensíveis à mudança de Pb por Al , nota-se que com o aumento de x , as frequências dos modos vibracionais Raman aumentam, devido à substituição atômica de Pb por Al cuja diferença entre as massas desses átomos é significativa ($m_{Pb} \approx 7.7m_{Al}$) e a força das ligações entre Al e os O_{np} serem maiores que as das ligações entre Pb e os O_{np} , provocando um aumento da frequência desses modos vibracionais. Este comportamento pode ser observado na figura 6.9 que ilustra a variação das frequências com o aumento da quantidade de Al .

Para os vidros com $x = 0.94$ e 1 , nota-se que a frequência dos seus modos vibracionais, na faixa de frequência entre 1000 e 1400 cm^{-1} , diminuem em comparação com o vidro de $x = 0.85$, apresentando uma diferença de comportamento com os demais vidros, onde a frequência desses modos vibracionais aumentavam com o acréscimo de x . Este fato pode estar associado com a presença de diferentes ambientes de coordenação do $Al^{[58]}$, onde verificou-se a presença de $Al(VI)$, $Al(V)$ e $Al(IV)$ em proporções iguais, de maneira que este modo vibracional é composto por uma mistura de modos vibracionais referentes à cada ambiente de coordenação de Al diferente e que a frequência observada seja uma média entre as frequências desses modos. Outra possível explicação para este fato, poderia ser o aparecimento de segregação de fase, onde existem regiões com acúmulos de Al e Pb separados, porém este fenômeno não é esperado em vidros, onde sua estrutura desordenada é semelhante a estrutura de líquidos. Se tal fenômeno ocorre-se, poderia ser evidenciado via RMN do ^{31}P , onde deveria ser possível notar a presença de linhas de ^{31}P com desvios químicos diferentes, mas como não observamos tais linhas, podemos afirmar que a distribuição de Al é homogênea nos vidros.

Analisando os extremos de composição e o modo como variam as frequências dos modos vibracionais Raman, na faixa de 1000 a 1400 cm^{-1} , com o aumento de x nos vidros, observamos que a frequência dos modos vibracionais aumentam, mostrando que a rede vítrea se comporta tipo solução sólida a um modo. O comportamento a um modo, ocorre devido às interações Coulombianas entre os O_{np} e os átomos de Pb e Al , serem forças de longo alcance, e as frequências de vibrações são dependentes das interações, devido as ligações terem caráter iônico. Este comportamento mostra que não existem sub-redes independentes ricas em Pb e em Al , mas apenas uma única rede mista de Pb e Al .

Os modos vibracionais relativos aos O_p (650 à 800 cm^{-1}), não sofrem variações com o aumento de x , pois, as ligações entre os O_p e os átomos de P são covalentes, cuja

interação entre eles é de curto alcance, de modo que a substituição atômica de *Pb* por *Al*, não afetam diretamente a frequência desses modos vibracionais [62].

7.3 - Grupos Fosfatos

Para vidros metafosfatos, a estrutura vítrea é formada por cadeia infinitas de grupos fosfatos Q^2 ou por anéis, sendo esperados a presença única de grupos de fosfatos do tipo Q^2 .^[17]

A figura 6.12 ilustra os espectros de ^{31}P -MAS RMN do sistema *Pb-Al* metafosfato com o aumento da quantidade de *Al*, onde verificou-se a presença de três linhas de ressonância distintas com frequências em -10, -25 e -36ppm. As atribuições dessas linhas de ressonância são discutidas a seguir.

A linha de ressonância em -25ppm está associada com grupos Q^2 , devida frequência estar na faixa típica de desvios químicos relativos à grupos Q^2 [38,39].

A linha de ressonância em -10ppm está associada com grupos tipo Q^1 , pois sabe-se o δ_{iso} do ^{31}P é fortemente sensível ao grau de condensação n da espécie Q^n analisada deslocando entre -10 a -15 ppm por cada oxigênio ponte O_p ligado ao P ^[36].

A linha de ressonância em -36ppm apresenta um diferença de 11ppm em relação à atribuída à espécie Q^2 , esta diferença faz pensar que a respectiva linha seja relativa à uma possível espécie Q^3 , produto de uma possível reação de desproporção $(2Q^n \Rightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1})$ ^[17], porem, se tal reação acontece a quantidade relativa de cada espécie produto dessa reação (Q^1 e Q^3) deveriam ser as mesmas, fato este que não foi verificado nos experimentos de ^{31}P -MAS RMN, como pode ser observado na tabela 6.5 que indica a quantidade relativa de cada espécie Q^n observada para cada valor de x . Contudo, sabe-se que para cada ligação *P-O-Al* estabelecida com um grupo fosfato Q^2 ocorre um aumento na blindagem da ressonância do ^{31}P da ordem de 7 e 8 ppm^[59] dessa forma, a linha de

ressonância em -36ppm foi atribuída como sendo espécies tipo Q^2 (mAl). A seguir são discutidas as possíveis razões do surgimento dessas espécies de fosfatos identificadas anteriormente.

A presença dos grupos Q^1 indicam que as cadeias de fosfatos são finitas, sendo tais grupos Q^1 os respectivos fins de cadeia. Podemos calcular o tamanho dessas cadeias a partir das quantidades relativas de Q^1 e Q^2 apresentados na tabela 6.5, cujas quantidades relativas M_{Q^1} e M_{Q^2} são de aproximadamente 12% e 85% respectivamente.

Supondo que a rede vítrea é formada apenas por cadeias e que cada cadeia possui dois tetraedros Q^1 , sendo os respectivos começo e fim das cadeias, o número médio de tetraedros $\overline{M_T}$ por cadeia é definido como:

$$\overline{M_T} = 2 \left(1 + \frac{M_{Q^2}}{M_{Q^1}} \right) \quad (7.1)$$

O número médio de tetraedros $\overline{M_T}$ por cadeia é de aproximadamente 16 tetraedros para o vidro de $x = 0$.

Retomando a discussão. A presença deste grupo Q^1 pode estar vinculada com fato que em baixa concentração de Al, com x entre 0 e 0.08, o Pb esteja atuando como formador da rede vítrea. Este fato pode ser observado na faixa de desvios químicos de 2200 a 2500ppm nos espectros estáticos de ^{207}Pb -VOCS RMN na figura 6.19, onde nota-se que existe uma pequena quantidade de Pb cujo ambiente de coordenação correspondente ao Pb(VI)^[45]. A presença de átomos de Pb atuando como formador não pode ser totalmente afirmada, pois, o sinal de RMN nesta faixa de desvios químicos, está muito próximo do limiar da relação sinal/ruído.

A multiplicidade dos grupos tipo Q^2 encontrada nestes vidros, ou seja, os grupos Q^2 , $Q^2(1Al)$ e $Q^2(2Al)$, dizem respeito às múltiplas possibilidades de ligação entre os

tetraedros fosfatos e os cátions modificadores (*Al* e *Pb*), tendo os tetraedros tipo Q^2 ligações com apenas *Pb* e os tetraedros tipo $Q^2(mAl)$ ligações com um ou dois *Al*.

Para o vidro com $x = 0$, verificou-se a presença do grupo Q^2 em -36ppm que pode ser tentativamente atribuído como sendo grupos Q^2 ligados a *Pb* de baixa coordenação, cuja ligação *P-O-Pb* é mais intensa, provocando um aumento na blindagem de ressonância do ^{31}P o que provoca um desvio químico mais negativo que um grupo Q^2 .

Para os vidros com $x > 0.48$, verificou-se a presença de apenas grupos fosfatos $Q^2(mAl)$. Para o caso do vidro com $x = 1$, o $\delta_{iso}^{31}P$ em -37 ppm, não é compatível com o desvio químico observado no cristal de $Al(PO_3)_3$ em -50 ppm. Este fato indica uma diferença substancial na estrutura ao redor do *P*, do vidro em comparação com o respectivo cristal. Esta diferença pode estar relacionada fundamentalmente com as diferenças nos ambientes de coordenação de *Al*. É conhecido que no cristal de $Al(PO_3)_3$ os tetraedros dos fosfatos $Q^2(2Al)$ estão ligados com átomos de *Al*, de forma que os octaedros (AlO_6) compartilham vértices com tetraedros $PO_4^{[60]}$. Para o vidro com $x = 1$, observou-se a presença de três ambientes de coordenação do *Al* diferentes: VI, V e IV, com as mesmas quantidades, inferida dos espectros de ^{27}Al -MAS RMN. A presença de uma fração substancial de hexaedros (AlO_5) e tetraedros (AlO_4), já mostram a grande diferença existente entre o vidro com 100% $Al(PO_3)_3$ e o cristal de $Al(PO_3)_3$. No vidro a presença de $Al(IV)$ mostra que uma parcela considerável do *Al* está atuando como formador da rede vítrea juntamente com o *P*.

Agora iremos comparar a distribuição de espécies Q^n determinadas pelos experimentos de RMN com dados obtidos em outros estudos.

Segundo resultados de simulação de Dinâmica Molecular para o vidro de $Pb(PO_3)_2$ ^[61] a rede vítrea é composta predominantemente por grupos Q^1 e Q^2 , com quantidades relativas de 30% e 36.4% respectivamente. Neste modelo também foram observados grupos fosfatos Q^0 , Q^3 e Q^4 com quantidades relativas de 4.3%, 21.4% e 7.9%

respectivamente. De acordo a estes resultados a rede vítrea é formada por: cadeias curtas com 1-11 tetraedros, cadeias longas acima de 12 tetraedros, unidades isoladas (Q^0), anéis curtos com 5-10 tetraedros e anéis longos com aproximadamente 20 tetraedros; sendo todos tetraedros PO_4 conectados por vértices. A densidade obtida dessa simulação foi de $4.74g/cm^3$ e o número de coordenação do Pb em torno de sete. Comparando estes resultados, com os resultados obtidos nesta dissertação, vemos que existem diferenças com relação à distribuição de espécies Q^n . A quantidade relativa de Q^1 (11%) e de Q^2 (89% tanto Q^2 como $Q^{2'}$), não são proporcionais as previstas na simulação, por outro lado a presença de grupos Q^1 e cadeias longas com cerca de 16 tetraedros PO_4 , foram observados experimentalmente através dos experimentos de ^{31}P -MAS RMN. Porém os grupos Q^0 , Q^3 e Q^4 , os anéis e cadeias curtas não foram observados nestes experimentos. A densidade por nos mensurada foi de $4.62g/cm^3$ e o número de coordenação do Pb em torno de nove. Portanto observamos que alguns resultados via simulação de Dinâmica Molecular se comprovaram experimental, mostrando tal simulação parcialmente valida ao ponto de prever a existência de espécies Q^1 , Q^2 e cadeias longas com mais de 14 tetraedros.

Até este momento foram discutidos os resultados sobre o grau de condensação dos grupos fosfatos, a partir de agora serão discutidas as simulações realizadas dos espectros estáticos do ^{31}P .

Da simulação dos vidros com $x = 0$ e $x = 1$, foi possível obter os valores do parâmetro de anisotropia ($-77.5ppm$ e $-126.1ppm$ para o Q^1 e Q^2 respectivamente do vidro com $x = 0$ e $64ppm$ para o $Q^2(mAl)$ do vidro com $x = 1$), com boa concordância com os obtidos através da análise de Herzfeld-Berger ($-77ppm$ e $-112.4ppm$ para o Q^1 e Q^2 respectivamente do vidro com $x = 0$ e $68.7ppm$ para o $Q^2(mAl)$), onde para o vidro com $x = 0$, foi possível distinguir os três grupos fosfatos observados a partir do espectro de ^{31}P -MAS RMN deste mesmo vidro. Para o vidro de $x = 1$ a largura utilizada para a função de

convolução gaussiana como sendo de 3200Hz, indica uma maior desordem do sistema para os vidros com alta concentração de *Al* do que os vidros com baixa concentração. Essa maior desordem é também evidenciada pelo alargamento que ocorre na linha de ressonância do ^{31}P -MAS RMN, para os vidros com $x > 0.48$ como pode ser observado na figura 6.14c), onde a largura é diretamente a distribuição de valores do δ_{iso} , indicando uma multiplicidade de sítios Q^2 vinculados aos átomos de *Al* em diferentes ambientes de coordenação. Esta desordem afeta principalmente o parâmetro de anisotropia de forma a provocar uma perda de detalhes típicos do padrão de pó.

Também se realizou uma simulação do espectro estático do ^{31}P para o vidro com $x = 0.94$, utilizando dois padrões de pó distintos. Foi obtida uma boa concordância com o espectro obtido experimentalmente, porém, como não foi possível observar duas linhas de ressonância distintas nos espectros de ^{31}P -MAS RMN deste vidro, não possuímos argumentos fisicamente corretos para validar tal simulação, porém a necessidade de utilizar dois padrões de pó para obter uma boa simulação deste espectro estático, apóia o fato da existência da multiplicidade de sítios Q^2 .

Através dos resultados obtidos a partir da técnica de ^{27}Al -3QMAS. Observa-se que com a incorporação de *Al* ao sistema vítreo em estudo, o comportamento do δ_{iso} tende a ser linear com a composição de modo que não ocorrem mudanças brutas na estrutura vítrea. O comportamento observado a cerca do parâmetro de acoplamento quadrupolar Pq , mostra que para baixa concentração de x os *Al* localizam-se preferencialmente em sítios simétricos. Para altas concentrações de *Al* ocorre uma redução na simetria local ao redor do poliedro de coordenação do *Al* resultando no aumento do valor do gradiente de campo elétrico, este fato se deve, pois, as ligações *P-O-Al* são mais fortes que as *P-O-Pb*, provocando uma deslocalização da carga elétrica ao redor do núcleo.

7.4 – Modelagem

Como foi discutido anteriormente, para baixas concentrações de *Al*, o número de ligações *P-O-Al* é baixo, dessa forma a rede é constituída fundamentalmente de unidades Q^2 cujos O_{np} se ligam aos *Pb* formando duas ligações *P-O-Pb* por tetraedros fosfato. Com o aumento da quantidade de *Al*, o número de Q^2 vinculados a *Pb* tende a diminuir tornando-se unidades do tipo $Q^2(mAl)$ com $m = 1$ ou 2 . Porém tais fosfatos vinculados a $m = 1$ e $m = 2$ não puderam ser distinguidos separadamente nos experimentos de ^{31}P -MAS RMN, devido à largura intrínseca das linhas de ressonância neste vidros. Para cada ligação *P-O-Al* estabelecida o δ_{iso} deslocasse cerca de 7 a 8 ppm, observando a figura 6.14b) que ilustra a variação do δ_{iso} com o aumento da quantidade de *Al*, é possível inferirmos que para os vidros com x em torno de 0.45 o grupo $Q^2(mAl)$ dominante é o com $m = 1$ e a partir dessa faixa de composição o grupo $Q^2(2Al)$ tende a aumentar.

Valendo-se desta informação, tentamos estimar a quantidade de Q^2 e $Q^2(mAl)$, realizando cálculos baseados na estequiometria do sistema *Pb-Al* metafosfato e nos dados obtidos experimentalmente como os CN médios do *Pb* e do *Al*.

Pela estequiometria temos que o número de tetraedros fosfatos N_T é igual ao número N_P de átomos de P presentes no vidro,

$$N_T = N_P = 2 + x \quad (7.2)$$

onde N_T e N_P correspondem a quantidades por formula

Definido as quantidades N_{TPb} como o número de tetraedros fosfatos com ambos O_{np} ligados com átomos de *Pb*, N_{TAl} como o número de tetraedros fosfatos possuindo um O_{np} ligado com um átomo de *Al* e o outro O_{np} ligado a um átomo de *Pb* e N_{T2Al} como sendo o número de tetraedros fosfatos com ambos O_{np} ligados a átomos de *Al*, temos que:

$$N_T = N_{TPb} + N_{TAl} + N_{T2Al} \quad (7.3)$$

Por outro lado sabe-se que o CN médio do *Al* é definido como:

$$\overline{CN}_{Al} = \frac{N_{O-Al}}{x} \quad (7.4)$$

onde N_{O-Al} é o número de O_{np} ligados a Al e x é quantidade de átomos de Al presentes no vidro.

Supondo que não existam tetraedros fosfatos que possuam ambos O_{np} ligados a átomos de Al ($N_{T2Al} = 0$), temos que a equação 7.3 torna-se:

$$N_T = N_{TPb} + N_{TAl} \quad (7.5)$$

Tal suposição é plausível, pois, trabalhos antecedentes, como no sistema $Na-Al$ metafosfato^[38], a simulação realizada, utilizando tal suposição apresentou uma boa concordância com os dados experimentais.

A suposição anterior implica que a conexão entre os tetraedros fosfatos e os poliedros de Al se dão via compartilhamento de um vértice, onde cada tetraedro fosfato esta compartilhado com no máximo um vértice com um poliedro de coordenação de Al , dessa forma temos que o número de O_{np} ligados a um átomo de Al é igual ao número de tetraedros vinculados a Al :

$$N_{O-Al} = N_{TAl} \quad (7.6)$$

Pela estequiometria do sistema $Pb-Al$ metafosfato a quantidade de Al presente na fórmula é diretamente a fração molar x , dessa forma, combinando as equações 7.4 e 7.5 podemos estimar a quantidade de N_{TAl} presentes nos vidros como sendo:

$$N_{TAl} = x \cdot \overline{CN}_{Al} \quad (7.7)$$

Substituindo este valor na equação 6.4 encontramos o valor de N_{TPb} , como sendo:

$$N_{TPb} = N_T - N_{TAl} = 2 - x(\overline{CN}_{Al} - 1) \quad (7.8)$$

As equações 7.7 e 7.8 fornecem as frações de tetraedros vinculados respectivamente a átomos de Al e Pb . Na figura 7.1, estão representadas estas quantidades

calculadas, juntamente com os valores obtidos experimentalmente dos espectros de ^{31}P -MAS RMN. As quantidades experimentais N_{TPb} e N_{TAI} , foram obtidas da seguinte forma:

$$N_{TPb} = \frac{(2+x)}{100} (N_{Q^1} + N_{Q^2}) \quad e \quad N_{TAI} = \frac{(2+x)}{100} N_{Q^2(mAl)} \quad (7.9)$$

sendo N_{Q^n} a quantidade percentual relativa a cada espécie Q^n mostrada na tabela 6.5 e o fator $\frac{(2+x)}{100}$ um fator de normalização, com relação a quantidade de átomos de P por fórmula.

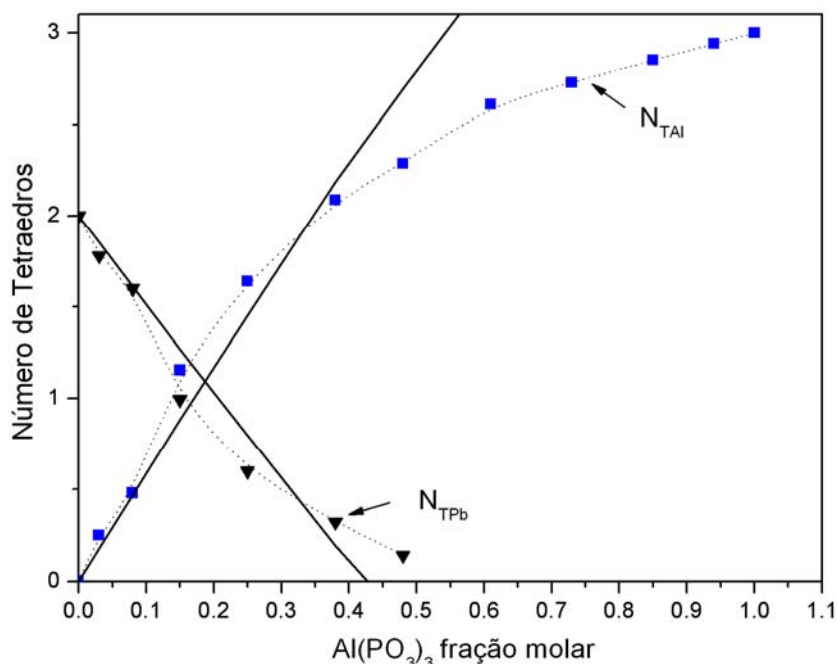


Figura 7.1: Número de tetraedros fosfatos PO_4 em função da quantidade de Al, as linhas tracejadas são apenas “guias para os olhos”, a reta crescente diz respeito à quantidade de N_{TAI} obtida através dos cálculos estequiométricos e a reta decrescente à quantidade N_{TPb} obtida da mesma forma.

Observa-se que tais cálculos obtiveram uma boa correlação com os dados experimentais até a composição com $x = 0.38$. A discrepância entre os dados experimentais e as quantidades modeladas N_{TAI} e N_{TPb} é maior para N_{TPb} , pois o \overline{CN}_{Al} pode ser bem definido para toda faixa de composição. No entanto, faixa de números de coordenação para o Pb é grande, tendo Pb em alta coordenação como em baixa coordenação, de 12 até 6 respectivamente, acarretando na perda de detalhes da modelagem dos N_{TPb} .

Com a boa correlação apresentada entre a modelagem e os dados experimentais, podemos concluir que o número de tetraedros formando duas ligações $P-O-Al$

é insignificante até certa concentração crítica de Al , onde abaixo dessa concentração somente são observados tetraedros com uma única ligação $P-O-Al$. Quando a quantidade de Al torna-se grande, tais agrupamentos passam a ser substanciais devido a grande quantidade de Al presente nos vidros.

Podemos calcular a concentração crítica x_c de Al impondo $N_{TPb} = 0$ na equação 7.8, de forma que todos tetraedros fosfatos presentes no vidro passam a se conectar com no mínimo um poliedro de Al ($N_T = N_{TAl}$), compartilhando um ou dois vértices com tais poliedros. Portanto temos:

$$x_c = \frac{2}{\overline{CN}_{Al} - 1} \quad (7.10)$$

Como \overline{CN}_{Al} é dependente de x , a solução desta equação pode ser encontrada representando graficamente x_c como função de x usando os valores experimentais de \overline{CN}_{Al} . O ponto de intersecção da curva $x_c(x)$ com a relação linear $x = x_c$ define esta concentração crítica, como está representado na figura 7.2:

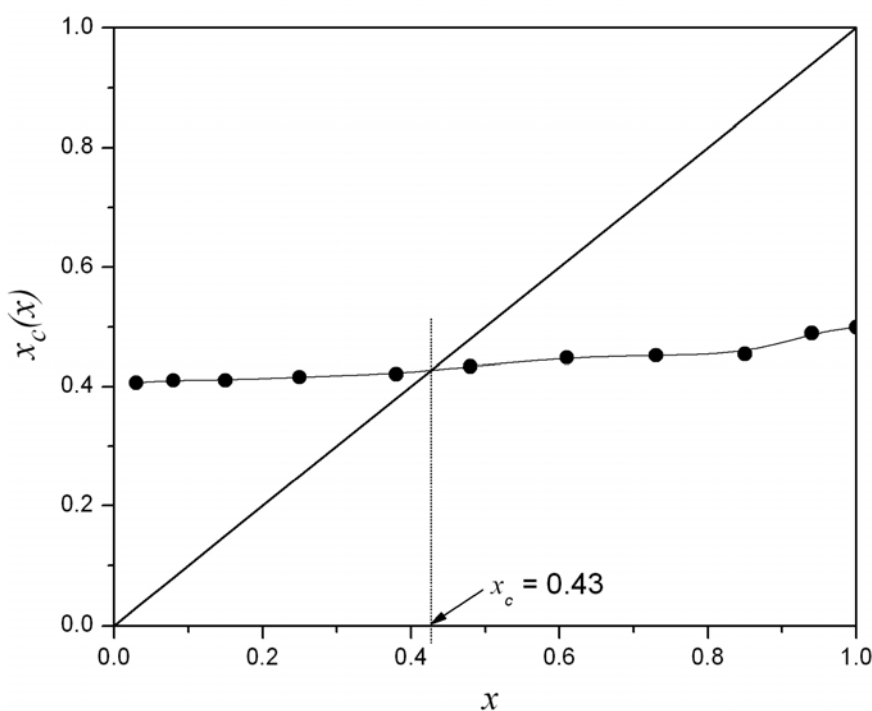


Figura 7.2: Concentração crítica $x_c(x)$, onde a reta representa a relação linear $x_c = x$ e ● os valores de $x_c(x)$ obtido a partir dos valores experimentais de \overline{CN}_{Al} .

A partir do ponto de intersecção obtivemos que $x_c = 0.43 \pm 0.01$, portanto a partir dessa composição crítica devem aparecer necessariamente grupos fosfatos com dois O_{np} ligados a Al . O valor obtido para x_c a partir desta modelagem obteve boa concordância com o valor inferido experimentalmente ($x_c = 0.45 \pm 0.02$) a partir dos dados da figura 6.14a), que ilustra a intensidade relativa de cada espécie Q_n observada em função do aumento da quantidade de Al . O surgimento destes $Q^2(2Al)$ ocorre porque a partir desta composição crítica o número de O_{np} e Pb não é suficientemente alto ao ponto de todos tetraedros PO_4 estabelecerem apenas uma ligação entre um O_{np} e um poliedro de Al .

Com relação aos números de coordenação observados para o Pb e a sua dependência com a concentração de Al , é interessante realizar sua comparação com a razão entre o número de O_{np} disponíveis para coordenação com Pb e o número de átomos de Pb para uma dada composição. Podemos propor que de todos os O_{np} disponíveis somente aqueles que não estão envolvidos em ligações com Al podem participar da esfera de coordenação dos átomos Pb . Esta hipótese é equivalente a estabelecer que os poliedros de coordenação ao redor de Pb e Al não compartilham vértices. Portanto, o número N_{O-Pb} de O_{np} restantes que serão coordenados por Pb pode ser escrito como:

$$N_{O-Pb} = N_{O_{np}} - N_{O-Al} = \left(2(2+x) - x\overline{CN}_{Al} \right) \quad (7.11)$$

onde N_{O-Al} é o número de oxigênios pontes estabelecendo ligação com Al , que pode ser calculado em função da composição através da condição estabelecida nas equações 7.6 e 7.7 utilizando os valores experimentais de \overline{CN}_{Al} .

Os valores calculados para esta razão em função do conteúdo de Al estão representados na figura 7.3, junto com os valores experimentais de \overline{CN}_{Pb} .

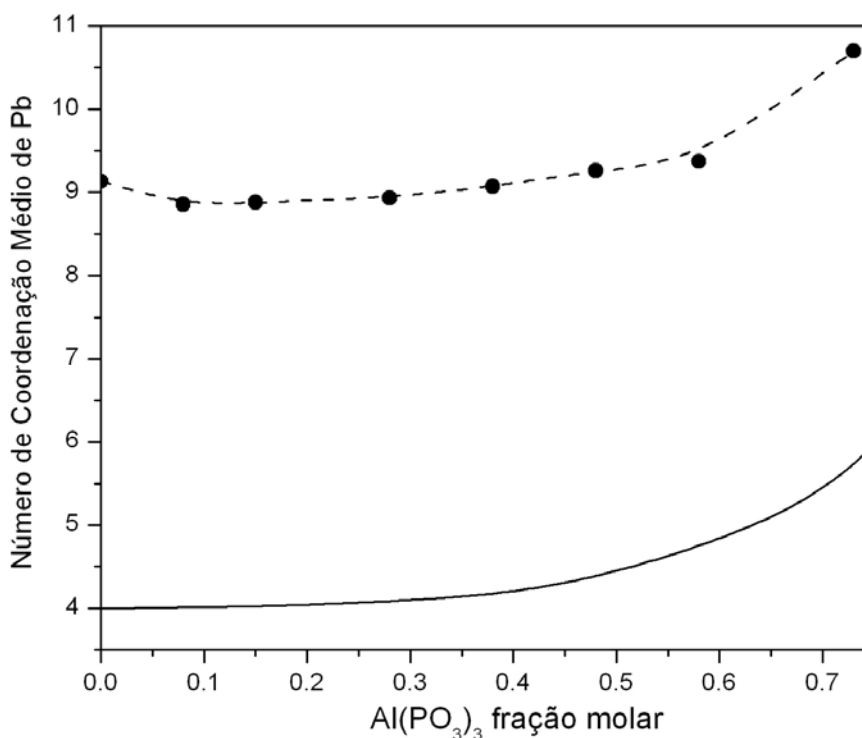


Figura 7.3: Número de coordenação médio do Pb. Círculos: valores experimentais de \overline{CN}_{Pb} . Linha cheia: Razão calculada entre oxigênios não pontes e átomos de Pb de acordo à equação 7.11. Linha Tracejada: Guia

Observamos que os valores de N_{O-Pb}/Pb obtidos através do cálculo são bem mais baixos os números de coordenação médios obtido dos experimentos de ^{207}Pb -VOCS RMN. Este resultado mostra que necessariamente existem O_{np} compartilhados entre átomos de *Pb*. Portanto podemos concluir que no caso dos poliedros de coordenação de *Pb* há compartilhamento de vértices. A partir destes argumentos não é possível excluir a possibilidade de compartilhamento de arestas ou faces. Por outro lado, a figura 7.3 mostra uma notória semelhança na dependência com a composição entre os valores de \overline{CN}_{Pb} e a razão N_{O-Pb}/Pb calculada. Tanto a forma da curva calculada como a diferença entre os valores extremos de composição (1,5) concorda com os resultado experimentais. Este resultado esta indicando que a variação observada para \overline{CN}_{Pb} depende unicamente do incremento na fração de O_{np} disponível para coordenação em função da composição, sem que exista uma mudança na forma de compartilhamento destes oxigênios entre mais de um átomo de *Pb*.

Capítulo 8

Conclusão

A partir dos resultados obtidos do conjunto de técnicas aplicadas, foi possível verificar alguns princípios a respeito da formação da rede vítrea do sistema *Pb-Al* metafosfato.

Verificou-se através das técnicas de RMN que a rede de fosfatos é formada por grupos tetraédricos do tipo Q^2 (com ambos O_{np} ligados por átomos de *Pb*) e $Q^2(mAl)$ (com m O_{np} ligados com átomos de *Al*, $m=1,2$). Para composições com baixo conteúdo de *Al*, a rede de fosfato é composta principalmente por grupos Q^2 . Com o incremento da quantidade de *Al* o número de pontes *P-O-Al* aumenta, incrementando o número de unidades $Q^2(mAl)$. Verificou-se experimentalmente que para composições com x acima de 0.46 ± 0.02 o número de unidades Q^2 é nulo, e portanto a rede de fosfatos é composta unicamente por unidades tipo $Q^2(mAl)$. O cálculo das populações de Q^2 e $Q^2(mAl)$, combinando a informação experimental fornecida por ^{27}Al -RMN, a estequiometria e algumas hipóteses sobre a organização local ao redor do *Al*, mostrou um bom acordo com os resultados experimentais obtidos por ^{31}P -RMN. Este acordo permite inferir que para composições com x abaixo de 0.43 ± 0.01 , os tetraedros fosfatos vinculados a *Al* devem ser predominantemente unidades do tipo $Q^2(1Al)$, cada tetraedro fosfato formado pontes com um átomo de *Al* e um átomo de *Pb*. Este comportamento é coincidente com o observado no sistema vítreo metafosfato de *Na-Al*, e estaria sustentando a idéia que no caso de fosfatos ternários o arranjo local preferencial envolve preferencialmente pontes $P-O_{np}-Me$ com espécies químicas diferentes. Este comportamento pode ser interpretado como uma generalização do fenômeno observado em

fosfatos binários, onde os O_{np} de um dado tetraedro estão ligados a átomos diferentes, neste caso da única espécie disponível. O surgimento de unidades $Q^2(2Al)$ ocorre de maneira significativa acima da composição 0.43 ± 0.01 , quando a razão de O_{np}/Al não é suficientemente alta, nem o número de coordenação de Al suficientemente baixo, para manter a condição dos grupos fosfatos estabelecendo uma única ponte $P-O-Al$ por tetraedro.

Para composições com alto valor de x , observou-se que uma fração substancial de Al está atuando como formador da rede vítrea, formando tetraedros AlO_4 . Por outro lado para baixas concentrações de Al ($x < 0.1$), acreditamos que uma certa quantidade de Pb pode estar atuando com formador da rede vítrea, sendo responsável pela formação de fosfatos de tipo Q^1 .

Através de medidas de densidade e da T_g para estes vidros, verificamos que o empacotamento das cadeias de fosfato é mais compacto nos vidros com $x < 0.1$, porém o número de contatos entre cadeias de fosfatos adjacentes, através de pontes $P-O-Pb-O-P$, parece ser menor no vidro de metafosfato de Pb que nos vidros contendo Al , ainda em concentrações muito baixas. Com o aumento da quantidade de Al , observa-se que o empacotamento torna-se mais aberto devido ao decréscimo observado na densidade desses vidros. Porém, a rigidez do sistema aumenta devido ao surgimento de vínculos do tipo $P-O-Al-O-P$ entre cadeias adjacentes de fosfatos, que são mais intensos que os $P-O-Pb-O-P$. Por outro lado, o fato do número de tetraedros Q^1 diminuir com a incorporação de Al , favorecendo a formação de cadeias mais longas de tetraedros, contribuiria também a aumentar T_g . Para concentrações de Al acima de 0.1, as variações de T_g e da densidade com x são lineares, indicando que a evolução destas grandezas depende apenas da substituição uniforme de átomos de Pb por Al . O incremento linear da T_g é causado por um aumento no número de pontes $P-O-Al-O-P$ entre cadeias diretamente proporcional à concentração de átomos Al

incorporados. No caso da densidade, a diminuição resulta da diferença de massa entre os átomos de *Pb* e *Al*.

Dos resultados de Espectroscopia Raman observou-se duas bandas proeminentes relativas aos O_p e O_{np} cujas vibrações são do tipo stretching simétrico e assimétrico. Para as vibrações relativas aos O_{np} observou-se um aumento nas frequências das vibrações com o incremento de x devido ao efeito de diminuição da massa na substituição atômica de *Pb* por *Al* e o aumento nas constantes de força efetivas de vibração, devido a que as ligações *P-O-Al* são mais intensas que as ligações *P-O-Pb*. Observando os espectros Raman dos cristais de $Pb(PO_3)_2$ e $Al(PO_3)_3$ e comparando-os com os espectros dos vidros, concluímos que a rede vítrea se comporta tipo solução sólida a um modo. Para as vibrações relativas aos O_p verificamos que as frequências dos modos vibracionais se mantêm constantes, de modo que a substituição atômica não afeta as frequências de tais modos, como se era esperado, pois tais vibrações são relativas às ligações *O-P-O* que são tipicamente covalentes.

Como perspectiva de continuação deste estudo restaria à aplicação de altas pressões hidrostáticas, a fim de verificar se seria possível induzir mudanças na conectividade entre os tetraedros fosfatos e os poliedros relativos ao *Pb* e ao *Al* e também induzir mudanças no empacotamento das cadeias de fosfatos. Outra possibilidade seria o estudo da estabilidade química deste sistema vítreo perante o contato com soluções aquosas, onde tal estudo é de grande interesse para determinar possíveis aplicações tecnológicas. Tais estudos seriam viáveis utilizando técnicas e instrumentação de espectroscopia Raman sob altas pressões e de Ressonância Magnética Nuclear disponível em nossos laboratórios.

Capitulo 9

Referências e Bibliografia

- [1] J.R. Van Wazer, “*Phosphorous and its compounds*” Vol. 1, Interscience, New York, 1958
- [2] Y.B. Peng, D.E. Day, *Glass Technol.* 32 (5) (1991) 166
- [3] H.A.A. Sidek, I.T. Collier, R.N. Hampton, G.A. Saunders, B. Bridge, *Philos. Mag. B.* 59 (1989) 221
- [4] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids* 116 (1990) 39
- [5] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, *J. Non-Cryst. Solids* 240 (1998) 144
- [6] R.Brow, *J.Am. Ceram. Soc.* 76 (4) (1993) 913
- [7] R.Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J.Am. Ceram. Soc.* 76 (4) (1993) 919
- [8] I. Abrahams, K. Franks, G. Hawkes, G. Philippou, J. Knowles, P. Bodart and T. Nunes, *J.Mater. Chem.*, 7 (8) (1997) 1573
- [9] P.A. Bingham, R.J. Handa, S.D. Forder, A. Lavaysierre *J. of Hazardous Mat.* B122 (2005) 129–138
- [10] I.W. Donald, B.L. Metcalfe *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 118–122
- [11] R.Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J.Am. Ceram. Soc.* 76 (4) (1993) 919
- [12] W.H.Zachariasen, *J.Chem.Soc.* 54, 3841-3851 (1932).
- [13] A.K. Varshneya, “*Fundamentals of Inorganic Glasses*”, Academic Press Inc., New York, 1994.
- [14] K-H Sun and M.L.Huggins, *J. Phys Colloid Chem.* 51 (1947) 438
- [15] A.Dietzel, *Z. Electrochem.* 48 (1942) 9
- [16] A.Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York (1995)

-
- [17] R.Brow, J. Non-Cryst. Solids 263&264 1 (2000)
- [18] “Short-range Organization in Fluorophosphate Glass System Prepared in Atmosphere Conditions” Samuel L. Oliveira, J. Schneider, F. Bonk, R. Lebullenger, A.C.Hernandes and Luiz A. O. Nunes - Em preparação.
- [19] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Ithaca: Cornell University Press (1960)
- [20] I.D. Brown and R.D.Shannon, Acta. Cryst. A29 266 (1973)
- [21] U. Hoppe, J. Non-Cryst. Solids **195** 138 (1996)
- [22] G.Walter, U.Hoppe, T.Baade, R.Kranold, D.Stachel Glastechn.Ber.Sci.Technol. 67C 185 (1994)
- [23] J.J.Hudgends, S.W.Martin J.Am.Ceram.Soc. 76 1691 (1993)
- [24] G.Walter, U.Hoppe, R.Kranold, D.Stachel, Phys.Chem.Glasses 35 245 (1994)
- [25] A.Barz, K.Meyer, D.Stachel, Glastechn.Ber.Sci.Technol. 68C1 79 (1995)
- [26] R.Brow, C. Click and T.Alam, J. Non-Cryst. Solids **274** 9 (2000)
- [27] C.P. Slichter, “*Principles of Magnetic Resonance*”.
- [28] C.Dybowski and G. Neue, Progr.NMR Spectr.41 153-170
- [29] M.J.Duer, *Solid-state NMR spectroscopy*, Blackwell Science, Oxford, 2002
- [30] M.H.Cohen and F.Reif, “*Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids*” in the book “*Solids State Physics – Advances in Research and Applications*” Press Inc, New York (1957)
- [31] G. Landa, R. Carles and J. B. Renucci, Solid State Commun. 86, 351 (1993).
- [32] A.Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford. University Press. Oxford (1961).
- [33] C.E.C.Tambelli, Tese de Doutorado – *Estudo por técnicas de ressonância magnética nuclear das propriedades físicas de novos eletrólitos poliméricos e vidros fosfatos*, São Carlos 2003, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

-
- [34] Smith M.E. and Van Eck E.R.H., (1999) Prog.Nucl.Mag.Res. 34, 159)
- [35] V.M.S. Gil, C.F.G.C.Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear, fundamentos, métodos e aplicações*. Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- [36] H.Eckert, Progress in NMR Spectroscopy, 24 (3) 159 – 293 (1992)
- [37] R.Brow, C.Phifer, G.Turner and J.Kirkpatrick, J.Am.Ceram.Soc. 74, (6), 1287 (1991)
- [38] J.Schneider, S.L.Oliveira, L.A.O.Nunes and H.Panepucci, J.Am.Ceram.Soc., 86, 317 (2003).
- [39] J. Schneider, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, and F. Bonk, Inorganic Chemistry 44 423 (2005)
- [40] Medek A., Harwood J. and Frydman L. (1995) J.Am.Chem.Soc. 117, 12779
- [41] D.Massiot, B.Touzo, D.Trumeau, J.P.Coutures, J.Virlet, P.Florian and P.J.Grandinetti, Sol.State.NMR, 6 p73-83 (1996))
- [42] Engelhardt, G and Michel D. (1987) *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Norwich).
- [43] F.Fayon, C. Bessada, D. Massiot, I.Farnan, JP.Coutures J. Non-Cryst. Solids **232-234** 403-408 (1998)
- [44] D.Massiot, I.Farnan, N.Gauthier, D.Trumenau, A.Trokiner, J.P.Coutures, S.S.NMR **4** 241-248 (1995)
- [45] F.Fayon, I.Farnan, C. Bessada, J.Coutures, D. Massiot and J.P.Coutures J.Am.Chem.Soc. 119 6837-6843 (1997)
- [46] H. A. Szymansky, Raman Spectroscopy, Plenum Press, New York. (1967)
- [47] W.Hayes, R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, Willey, New York (1972) e R. Loudon, Proc. Royal Soc. 84, 379 (1964).
- [48] T. P. Pearsall, R. Carles and J. C. Portal, Appl. Phys. Lett. 42, 436 (1983)

- [49] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V.J.Tyagaraju, M.Salagram, A.S.R.K.Murthy, J.Mat. Sci. 31,1945-1967 (1996)
- [50] G. Le Sauot, P.Simon, F. Fayon, A. Blin, Y. Vailis, J. Ram. Spectrosc. 33, 740-746 (2002))
- [51] D. A. Skoog, F. J. Holler, e T. A. Nieman, em /Princípios de Análise Instrumental / (Bookman, 2002.
- [52] W. R. Runyan e T. J. Shaffner, em /Semiconductor Measurements// and/ /Instrumentation/ (McGraw-Hill, New York, 1998), Capítulo 11
- [53] C. E. Tambelli ; *Estudo por ressonância magnética nuclear do condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10}.NH_2O$* . São Carlos, 1998.110p. Dissertação – IFSC/USP)
- [54] JCPDS Ficha 74-1054 , ficha 72-1120 e ficha 77-1971
- [55] J.J.Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant and S.W. Martin, J.Non-Crys.Sol. 223 (1998)
- [56] Von K.H. Jost, Acta Cryst, 17 (1964) 1539
- [57] J.Herzfeld, A.E. Berger, J.Chem.Phys., 73, 6021-6030,(1980)
- [58] D.R.Tallant and C.Nelson, *Phys.Chem.Glasses*, 27 [2] 75-79 (1986)
- [59] W. Dollasse, L. Merwin, A.J. Sebald, Solid State Chem. 1989, 83, 140
- [60] H Van Der Meer,, Acta.Cryst. B32 (1976) 2423.
- [61] G.Cormier, J.ACapobianco and A. Monteli, J.Non-Cryst. Sol., 168 (1994)115-124.
- [62] E.Metwalli and R. Brow ,J.Non-Cryst.Solid., 289 (2001) p113

Apêndice

Teoria Básica de RMN

A.1 – Movimento de um momento magnético em um campo estático.

Assumindo \mathbf{H} independente do tempo, \mathbf{H} produzira um torque sobre o momento magnético $\vec{\mu}$, da seguinte forma:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \mathbf{H} \quad (1)$$

Desse modo a equação de movimento é:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \mathbf{H}) \quad (2)$$

Esta equação mostra que variações de $\vec{\mu}$ em qualquer instante de tempo são perpendiculares a $\vec{\mu}$ e \mathbf{H} . Estando fixas as extremidades entre os vetores \mathbf{H} e $\vec{\mu}$, o vetor $\vec{\mu}$ precessionara em torno de \mathbf{H} com uma velocidade angular ω_0 , e descrevera um cone de precessão, como mostrado na figura 1.

Para determinar qual é a frequência de precessão do vetor $\vec{\mu}$, é conveniente descrever o movimento do momento angular em termos de um referencial rotante. O vetor $\vec{\mu}$ é função do tempo com componentes cartesianas da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = \hat{i}\mu_x + \hat{j}\mu_y + \hat{k}\mu_z \quad (3)$$

sendo \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} os versores cartesianos. Para um movimento de rotação do referencial cartesiano, com velocidade angular $\vec{\Omega}$, a variação temporal dos versores é:

$$\frac{d\hat{i}}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{i} \quad (4)$$

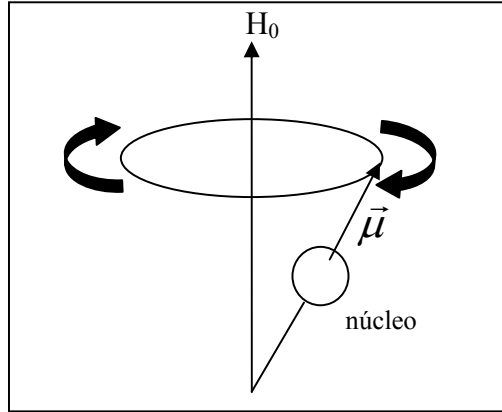


Figura 1: Movimento de precessão do núcleo com momentum magnético μ , na presença de um campo externo H_0 .

Combinando as equações 3 e 4, a equação de movimento de $\vec{\mu}$, no referencial rotante resulta:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} \quad (5)$$

Utilizando a equação 3, temos a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} &= \vec{\mu} \times \gamma \mathbf{H} \\ \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} &= \vec{\mu} \times (\gamma \mathbf{H} + \vec{\Omega}) \end{aligned} \quad (6)$$

Portanto no referencial rotante, verifica-se que a equação de movimento é formalmente a mesma equação do sistema de coordenadas do laboratório, porém sujeito a um campo efetivo, da seguinte forma:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (7)$$

Para um sistema rotante que acompanha o movimento de $\vec{\mu}$, $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = 0$ e portanto, o campo efetivo deve ser nulo. Nesta situação a frequência de rotação do referencial e do vetor $\vec{\mu}$ é:

$$\Omega_0 = -\gamma H_0 \quad (8)$$

É possível verificar que esta frequência de precessão do vetor $\vec{\mu}$ é justamente igual em magnitude à frequência de transição entre os níveis quânticos de energia Zeeman. Que é chamada de frequência de Larmor.

A.1.2 - Campo Magnético Variável no Tempo.

A técnica de Ressonância Magnética pulsada envolve a aplicação de campos magnéticos alternados, perpendiculares ao campo magnético estático, com o intuito de induzir uma mudança nas populações no equilíbrio térmico e dessa forma mudar a energia do sistema absorvendo energia desses campos alternados.

Com a aplicação de um campo magnético constante \mathbf{H} , cada momento magnético do sistema “sentirá” a presença desse campo e precessionará ao redor desse campo com uma frequência de precessão ω_0 fazendo um ângulo θ constante com \mathbf{H} . A energia clássica de um único momento magnético em um campo magnético é:

$$E = -\mu H \cos \theta \quad (9)$$

Com a aplicação de campo magnético alternado na frequência de Larmor este momento magnético sofrerá um torque, alternando o ângulo θ e consequentemente a sua energia. Provocando mudanças na diferença de populações.

Pode-se aplicar dois tipos de campos magnéticos alternados:

- Campo Rotante (polarização circular);
- Campo Oscilante (polarização linear).

A.1.2.1. - Campo Rotante

Supondo a aplicação de campo rotante no plano perpendicular ao campo \mathbf{H} (figura 2), com uma frequência angular ω , temos:

$$H_1(t) = H_1 \cos(\omega t) \hat{i} - H_1 \sin(\omega t) \hat{j} \quad (10)$$

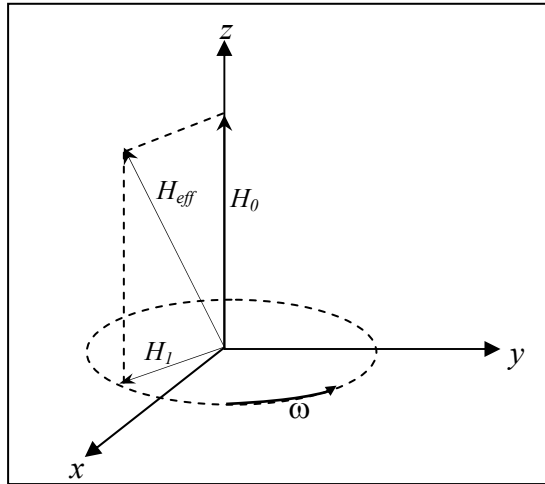


Figura 2: Esquema de aplicação do campo rotante

Portanto a equação de movimento de um spin incluindo os efeitos de \mathbf{H}_1 e do campo estatico \mathbf{H}_0 , é da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma [\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)] \quad (11)$$

Podemos eliminar a dependência temporal de \mathbf{H}_1 usando o sistema de coordenadas rotantes que acompanha \mathbf{H}_1 com frequência angular ω , dessa forma a equação 11 fica da seguinte forma:

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{i} \right] = \vec{\mu} \times \gamma H_{eff} \quad (12)$$

$$H_{eff} = \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{i}$$

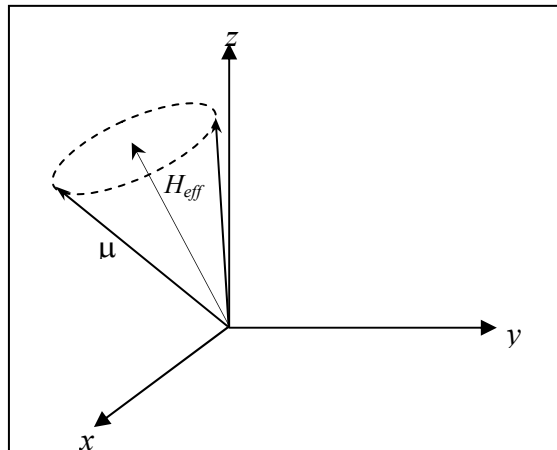


Figura 3: Cone de Precessão ao redor do campo efetivo no sistema de coordenadas rotante.

O momentum irá precessionar formando um cone com um ângulo fixo com relação à direção de H_{eff} com frequência angular igual a γH_{eff} , como é representado na figura 3

Podemos reescrever a equação 12 em termos das frequências, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} &= \vec{\mu} \times \left[(\gamma H_0 - \omega) \hat{k} + \gamma H_1 \hat{i} \right] \\ &= \vec{\mu} \times \left[(\omega_0 - \omega) \hat{k} + \omega_1 \hat{i} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Quando o sistema encontra-se em ressonância ($\omega = \omega_0$), o campo magnético efetivo é apenas \mathbf{H}_1 na direção de x do referencial rotante e a frequência angular será γH_1 . Se este campo for aplicado por um curto período de tempo, de duração P_ω , o momentum magnético irá precessionar com um ângulo α , definido da seguinte forma:

$$\alpha = \gamma \int_0^{P_\omega} H_1(t) dt \quad (14)$$

Supondo que \mathbf{H}_1 permaneça constante durante o período de aplicação da radio frequência, então temos um valor bem definido para $\alpha = \gamma H_1 P_\omega$.

Dessa forma podemos controlar a duração de aplicação do campo de modo que seja possível escolher um α mais favorável ao experimento, esse campo aplicado é conhecido como pulso a um respectivo α . Na figura 4 é ilustrado aplicação de alguns pulsos.

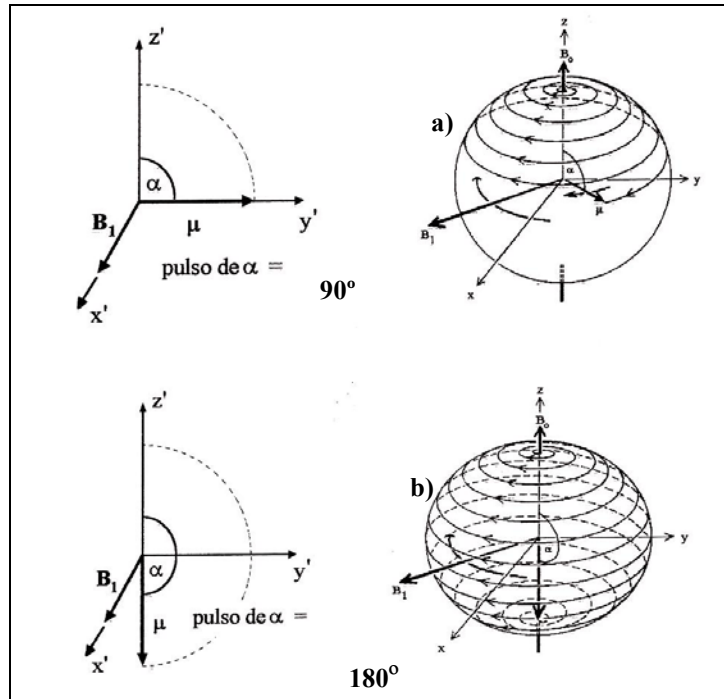


Figura 4: Aplicação de pulsos tipo: a) $\pi/2$ e b) π

Para o caso do sistema estar fora de ressonância ($\omega \ll \omega_0$), teremos que:

$$\frac{\delta\mu}{\delta t} = \mu \times [\gamma H_0 \hat{k} + \gamma H_1 \hat{i}] \quad (15)$$

como $H_1 \ll H_0$, praticamente toda a magnetização estará alinhada com o campo estático, de maneira que não será possível retirar o sistema do equilíbrio termodinâmico. Como observado na equação 9, a energia depende do cosseno do ângulo entre o momento de dipolo e o campo estático, como este ângulo será praticamente zero a energia magnética tem seu valor mínimo.

A.1.2.2 - Campo Oscilante

Esta situação, que é instrumentalmente simples de implementar, pode ser tratada utilizando os resultados da seção anterior.

Supondo a aplicação do campo na direção de x :

$$H_x(t) = H_{x0} \cos \omega t \quad (16)$$

podemos decompô-lo como sendo devido a duas componentes rotantes com amplitude igual a

$H_1 = H_{x0}/2$, sendo uma em sentido horário e a outra em sentido anti-horário, como mostrado

na figura 5, da forma:

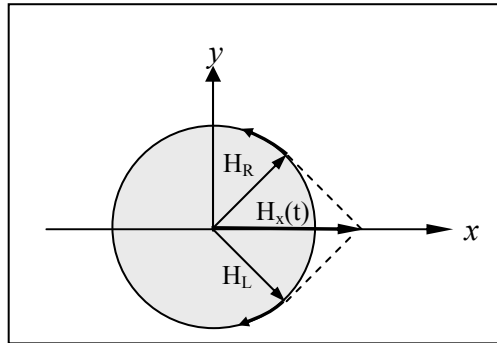


Figura 5: Decomposição de um campo oscilante linear em duas componentes rotantes

Sendo estes campos rotantes da seguinte forma:

$$\begin{aligned} H_R &= H_1 [\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \sin \omega t] \\ H_L &= H_1 [\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t] \end{aligned} \quad (17)$$

Assumindo o sistema de coordenadas rotantes que gira com uma frequência angular ω , podemos considerar apenas \mathbf{H}_R sem perda de generalidade, pois, no sistema rotante o campo \mathbf{H}_L estará rotando com uma frequência angular igual a -2ω , e estará fora de ressonância como mostra a equação 9, não tendo efeitos apreciáveis sobre a evolução temporal de $\vec{\mu}$.

Portanto o campo será:

$$H_R = H_1 [\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \sin \omega t]$$

A equação acima é a mesma que a equação 10, desta forma chegamos a um sistema idêntico ao mostrado na seção anterior.

Este método descrito acima é o método experimental utilizado para a aplicação do campo de *rf*.

A.2 – O Sinal de RMN

O método de aplicação de pulsos de *rf* (rádio frequência), indica uma forma simples de observar o sinal de ressonância magnética de núcleos atômicos, porém, em uma amostra existem uma infinidade de núcleos e a teoria discutida anteriormente foi um tratamento clássico para o caso de um único núcleo, dessa forma esta teoria de ser estendida para um conjunto bem grande de momentos magnéticos.

A.2.1 – Sistema de Muitos Spins - Magnetização

No caso de sistemas físico reais, é necessário considerar a interação de um número grande de spins com os campos externos. Podemos pensar em um vetor de magnetização macroscópico \mathbf{M} , como sendo a soma de todas as contribuições das componentes na direção z de cada momentum magnético, sendo da seguinte forma:

$$\vec{M} = \sum_{n=1}^n \vec{\mu}_n \quad (18)$$

Podemos observar na figura 6 o vetor de magnetização macroscópico, como sendo a soma das componentes na direção de z , de cada momentum magnético.

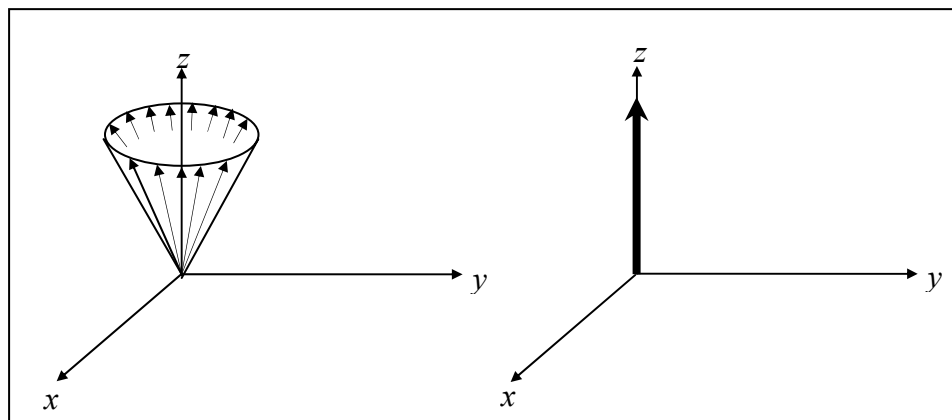


Figura 6: Magnetização macroscópica \mathbf{M} e a soma vetorial dos momentos magnéticos.

Dessa forma é conveniente considerar um sistema de N spins não interagentes, e definir a diferença de populações existente entre os níveis de energia.

Pela estatística de Boltzmann a relação entre populações dos estados E_+ e E_- de um sistema de dois níveis no equilíbrio termodinâmico é dada por:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (19)$$

onde N_+ é o número de núcleos cujos os momentos magnéticos possuem a projeção I_z paralela a \mathbf{H} e N_- é o número de núcleos que possuem projeção anti-paralela, $\Delta E = E_- - E_+ = \gamma \hbar H_0$ é a diferença de energia de um sistema de dois níveis, T é a temperatura do sistema e k_B é a constante de Boltzmann. Portanto sempre haverá uma diferença de populações entre estes dois estados.

O sinal de RMN é obtido por exemplo através da aplicação de um pulso de 90° em y que fará com que a componente de cada momento nuclear na direção de z , se localize em y , após desligar o campo, a magnetização resultante estará precessionando na frequência de Larmor no plano xy ; após o pulso de 90° , o movimento de precessão da magnetização induzirá uma força eletromotriz (*fem*), nesta bobina, que agora estará livre para a aquisição da *fem*. A figura 7 mostra de maneira esquemática a bobina utilizada para a aquisição da *fem*.

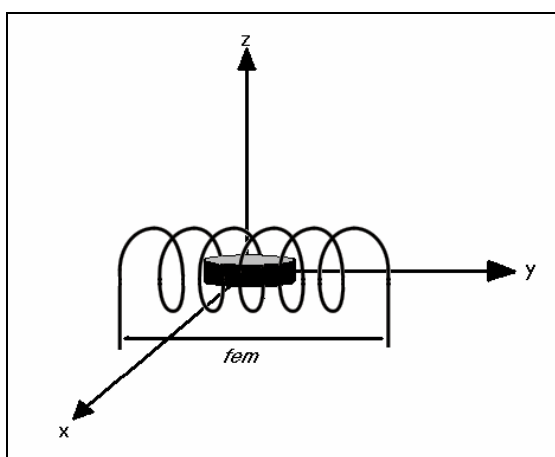


Figura 7: Amostra dentro da bobina de recepção orientada no eixo y , que capta o sinal da *fem*.

Esta *fem* não persistirá indefinidamente, ela tem um decaimento exponencial, devido ao retorno da magnetização do sistema ao equilíbrio termodinâmico. Este efeito é

chamado de *relaxação* e será abordado com mais detalhes na seção A.2.2. O decaimento da *fem* é chamado de **FID** (Free Induction Decay) e este é o sinal de RMN (figura 8) e possui a seguinte forma:

$$FID = -\frac{d\phi_m}{dt} \quad (20)$$

onde ϕ_m é o fluxo do campo magnético associado a \vec{M} , com relação à seção da espira da bobina.

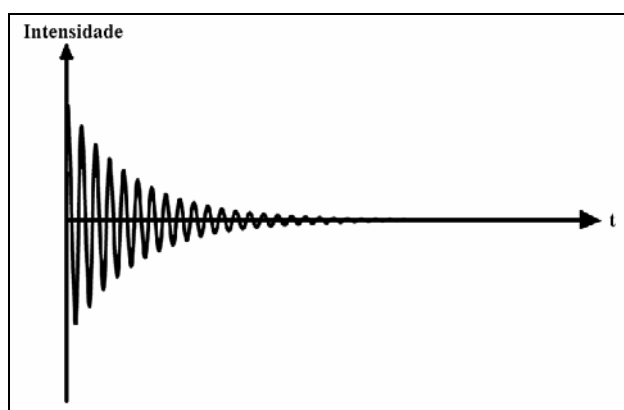


Figura 8: FID a diminuição do sinal se deve aos efeitos de relaxação

O FID ilustrado na figura 8, possui um decaimento exponencial, tipicamente observado em líquidos, cuja frequência de oscilação é a frequência de Larmor do núcleo estudado.

A.2.2 – Relaxação

O termo relaxação na RMN é usado para descrever dois fenômenos: relaxação longitudinal e a relaxação transversal^[27,35].

Relaxação Longitudinal: é conhecida como relaxação *spin-rede*, pois ocorre devido a perda de energia dos spins para a “rede²” da qual esta acoplado. Dessa maneira ocorre o retorno da magnetização do sistema de spins ao valor de equilíbrio termodinâmico

² O termo rede se refere ao conjunto de graus de liberdade do sistema que não são variáveis de spin, por exemplo: estados eletrônicos, colisões, vibração de átomos (fônons). O acoplamento do sistema com estes graus de liberdade causa transições entre os estados de spin, mudando a energia total do sistema de spins. Este acoplamento é responsável pelo estabelecimento das populações de equilíbrio térmico do sistema de spins

(como pode ser observado na figura 9), após ter sido aplicado um pulso de rf , este processo possui um tempo característico T_1 . Esta relaxação não é um fenômeno de emissão espontânea, mas sim o resultado de campos magnéticos flutuantes locais, com origem nos movimentos moleculares aleatórios presentes na amostra.^[32]

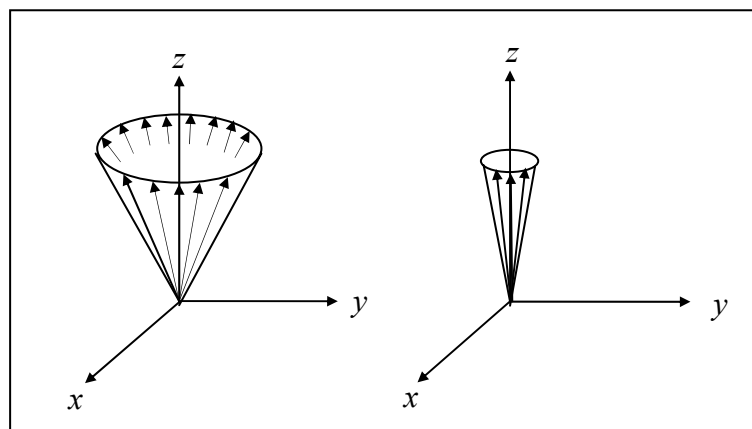


Figura 9: Retorno da magnetização ao equilíbrio termodinâmico devido à relaxação longitudinal

Relaxação Transversal: é conhecida como relaxação *spin-spin*, pois devido as interações entre o spin e ambiente químico ao seu redor, assim como interações diretas entre spins. Estas interações fazem com que cada um dos spins tenham frequências de precessão diferentes gerando a perda de coerência de fase destes spins no plano transversal em relação ao campo magnético estático, a figura 10 ilustra a aplicação de um pulso de 90° na direção de y e após a magnetização se encontrar no plano xy , as interações diretas entre os spins geram uma defasagem entre eles provocando uma diminuição na magnetização. Diferentemente da relaxação longitudinal, não ocorre transferência de energia para o meio exterior. O tempo característico é chamado de T_2 .^[32]

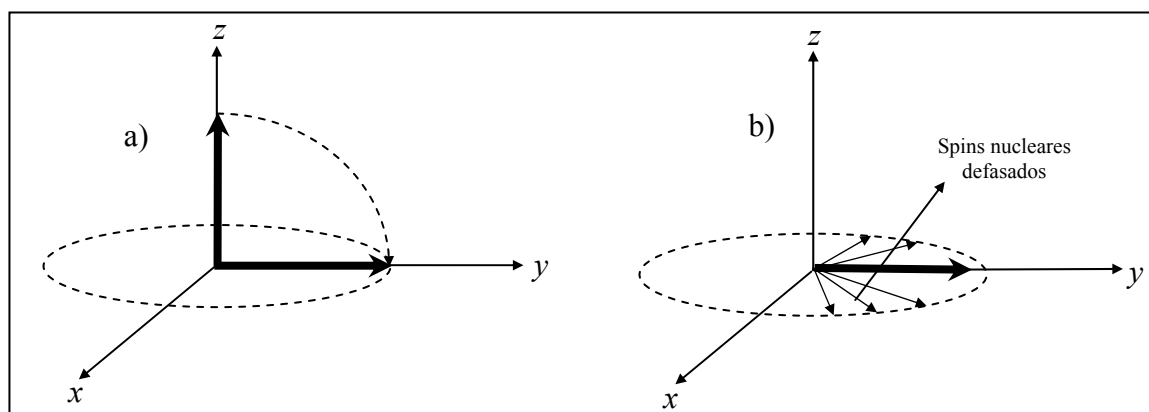


Figura 10: a) Aplicação de um pulso de rf de 90° , b) diminuição da magnetização devido à relaxação transversal

O decaimento do FID, como visto na equação 20, é um decaimento exponencial da seguinte forma e^{-t/T_2} . Em sólidos geralmente a relaxação transversal é um processo que age mais rapidamente que o processo de relaxação longitudinal de forma que $T_2 \ll T_1$.

As formas de recuperação até o valor de equilíbrio termodinâmico e o decaimento e^{-t/T_2} da magnetização, são exponenciais, como pode ser observado na figura 11.

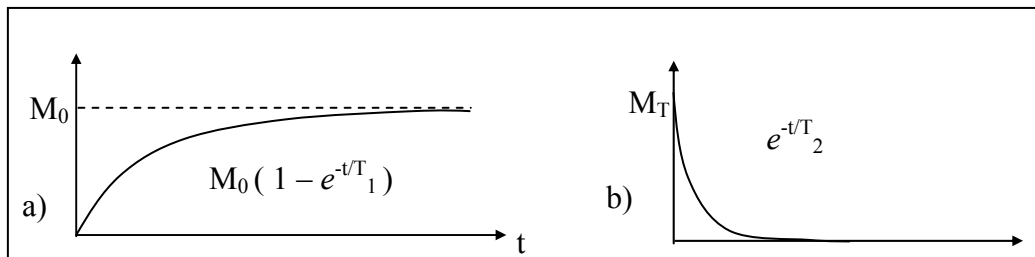


Figura 11: a) retorno da magnetização longitudinal ao equilíbrio termodinâmico M_0 devido à relaxação T_1 , b) decaimento da magnetização transversal relacionado com a relaxação num tempo T_2

A.3 – Equações de Bloch

Ambas descrições segundo a mecânica quântica ou a mecânica clássica, descrevem o movimento não interagentes dos spins como tendo em comum um movimento periódico da magnetização no sistema rotante^[27].

Com a aplicação de um pulso de rf a magnetização sofre um torque ficando alinhada na direção y do sistema e devido aos efeitos de relaxação a magnetização retorna a sua posição de equilíbrio (alinhada com o campo estático na direção de z). Existem dois tipos de relaxação: a longitudinal e a transversal (seção A.2.2). As equações que descrevem o movimento da magnetização sob os efeitos de relaxação são chamadas de equações de Bloch.

O retorno da magnetização para a sua posição de equilíbrio é :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (21)$$

O decaimento da magnetização no plano xy é descrito como:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\quad (22)$$

As equações de Bloch foram propostas por argumentos fenomenológicos, de como deveria ser o retorno ao equilíbrio termodinâmico, dessa tais equações não são válidas em geral. As equações são válidas para líquidos, sistemas de spins com forte acoplamento spin-spin, regime de flutuações rápidas dos campos locais e acoplamentos mais fracos com a rede; sendo que em todos estes sistema o FID possui um decaimento exponencial. Para sólidos elas não são estritamente validas. Porém, em muitas circunstâncias permitem interpretar qualitativamente o resultado de experimentos simples de RMN pulsada.