AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Análise Térmica e Diagramas de Fase dos
Sistemas LiF – BiF₃ e NaF – BiF₃**

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura

**Tese apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Lícia Baldochi**

**São Paulo
2013**

"There are two possible outcomes: If the result confirms the hypothesis, then you've made a measurement. If the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery".

- Enrico Fermi

A meus pais.

Agradecimentos

À Dra. Sonia Baldochi pelos anos de orientação.

Ao Dr. Detleff Klimm pela orientação de 10 meses, durante período de doutorado sanduíche no *Leibniz – Crystal Growth Institute* em Berlin, com bolsa do CNPq.

A Dra. Vera Mazzocchi pela participação direta neste trabalho.

A todos os colegas do CLA, especialmente aos demais alunos do Laboratório de Crescimento de Cristais, pelo grande apoio ao longo do Doutorado.

A todos aqueles que contribuíram para este trabalho de alguma forma, até mesmo com uma palavra amiga.

Análise Térmica e Diagramas de Fase dos Sistemas LiF – BiF₃ e NaF – BiF₃

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura

Resumo

Investigações dos sistemas binários LiF-BiF₃ e NaF-BiF₃ foram realizadas com o objetivo de esclarecer o comportamento térmico e os equilíbrios de fase destes sistemas e das suas fases intermediárias, um requisito importante para a obtenção de cristais de alta qualidade. Amostras de toda a faixa de composições (0 a 100 mol% BiF₃) de ambos os sistemas foram analisadas em ensaios de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), e também de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Algumas composições específicas foram selecionadas para difração de raios-X para complementação dos dados experimentais. Devido à grande vulnerabilidade do BiF₃ à contaminação por oxigênio, sua volatilidade e propensão a danificar peças de metal quando aquecido, foi necessário determinar as condições ótimas para os ensaios de análise térmica antes de investigar os sistemas em si.

As relações de fase no sistema LiF-BiF₃ foram completamente elucidadas e um diagrama de fases foi proposto e avaliado teoricamente mediante o *software* comercial *Factsage*. O diagrama em si consiste em um sistema peritético simples, no qual o único composto interno, o LiBiF₄ se decompõe em LiF mais uma fase líquida. O sistema NaF-BiF₃ não pôde ser completamente elucidado, sendo que as relações de fase do lado pobre em NaF (> 50% BiF₃) ainda não são conhecidas. No lado rico em NaF, entretanto, identificou-se a possível decomposição peritectóide do composto NaBiF₄.

Em ambos os sistemas, foram observadas estruturas cristalográficas discrepantes daquelas da literatura para os compostos mistos, LiBiF₄, NaBiF₄ e uma solução sólida de NaF e BiF₃ chamada de fase “I”. As estruturas observadas experimentalmente permanecem desconhecidas e explicações para as discrepâncias foram propostas.

Thermal Analysis and Phase diagrams of the LiF – BiF₃ e NaF – BiF₃ Systems

Gerson Hiroshi de Godoy Nakamura

Abstract

Investigations of the binary systems LiF-BiF₃ and NaF-BiF₃ were performed with the objective of clarifying the thermal behavior and phase equilibria of these systems and their intermediary phases, an important requisite for high-quality crystal growth. Several samples in the entire range of compositions (0 to 100 mol% BiF₃) of both systems were subjected to experiments of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG), and also of differential scanning calorimetry (DSC). A few specific compositions were selected for X-ray diffraction to supplement the experimental data. Due to the high vulnerability of BiF₃ to oxygen contamination, its volatility and propensity to destroy metal parts upon heating, it was necessary to determine the optimal conditions for thermal analysis before investigating the systems themselves.

Phase relations in the system LiF-BiF₃ were completely clarified and a phase diagram was calculated and evaluated via the commercial software Factsage. The diagram itself consists in a simple peritectic system in which the only intermediary compound, LiBiF₄, decomposes into LiF and a liquid phase. The NaF-BiF₃ system could not be completely elucidated and the phase relations in the NaF poor side (> 50% BiF₃) are still unknown. In the NaF rich side, however, the possible peritectoid decomposition of the compound NaBiF₄ was identified.

In both systems X-ray diffraction yielded crystal structures discrepant with the literature for the intermediary phases, LiBiF₄, NaBiF₄ and a solid solution of NaF and BiF₃ called “*l*”. The observed structures remain unknown and explanations for the discrepancies were proposed.

Sumário:

Capítulo 1.....	1
1– Introdução.....	1
Capítulo 2 – Revisão Teórica.....	5
2.1 – Cintiladores e interação de Fótons com a matéria.....	5
2.2 – Diagramas de Fase.....	7
2.3 – Materiais a base de bismuto e Equilíbrios de Fase.....	10
Capítulo 3 – Métodos.....	16
3.1 – Análise Térmica.....	16
3.2 – Difração de Raios X.....	21
3.3 – Avaliação Termodinâmica e Cálculo de Diagramas de Fase.....	24
4 – Procedimentos Experimentais.....	24
4.1 – Síntese do BiF_3	26
5 – Resultados.....	30
5.1 – BiF_3	30
5.2 – LiF-BiF_3	32
5.3 – NaF-BiF_3	47
6 – Conclusões.....	54
7 – Referências Bibliográficas.....	56
Apêndice.....	61

Capítulo 1

1 – Introdução e Objetivos

O uso do fenômeno da cintilação em materiais inorgânicos constitui uma das mais antigas formas de detecção de radiação ionizante, iniciando-se ao final do século XIX, permanecendo até hoje como um dos métodos mais úteis e difundidos, particularmente na detecção de raios-X e raios-Gama ^[1, 2, 3, 4]. Cintiladores inorgânicos são instrumentos importantes na espectroscopia nuclear ^[1, 2], na física de médias e altas energias ^[5], em sistemas de formação de imagem da medicina diagnóstica e da indústria ^[6], e em uma enorme variedade de outras aplicações.

Diversas características do material cintilador são preponderantes na qualidade de um detector. A densidade e o número atômico médio determinam sua capacidade de deter a radiação, ou seja, de detectá-la. A constante de decaimento da cintilação influi na resolução temporal do instrumento. O número de fótons emitidos pelo material para cada unidade de energia da radiação absorvida afeta a resolução em energia do detector. Nenhum material satisfaz simultaneamente todos estes quesitos (e diversos outros), o que invariavelmente leva à necessidade de escolher um dado material que melhor se adéque a uma dada aplicação. Somada ao constante surgimento de novas aplicações nas áreas supracitadas e em muitas outras, esta deficiência impulsiona a busca de novos materiais com propriedades superiores de cintilação, a qual tem se acentuado nas últimas décadas ^[1, 3, 4].

Numerosos tipos de materiais têm sido investigados quanto às suas características de cintilação, havendo poucas lacunas. Uma família de compostos que, entretanto, tem sido ignorada para este tipo de estudos até o momento são os fluoretos contendo bismuto. Não obstante, estes compostos apresentam ao menos duas características desejáveis (ligadas ao elemento bismuto) que os tornam candidatos válidos para estudos de cintilação. Primeiramente, a presença do bismuto em si proporciona um alto número

atômico médio e uma considerável densidade, uma vez que o ^{203}Bi é o isótopo estável mais pesado de todos os elementos e ocorre com 100% de abundância na natureza^[7]. Densidade e número atômico alto são os mesmos fatores que tornaram o germanato de bismuto (BGO, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) um dos materiais cintiladores mais amplamente usados em detectores de radiação (particularmente para raios gama). Além disso, nos haletos o bismuto apresenta raio iônico semelhante ao dos elementos terras raras^[8, 9], o que, a despeito da diferença entre suas eletronegatividades^[8], é um indício da possibilidade da incorporação de ao menos pequenas quantidades de lantanídeos trivalentes como dopantes em matrizes cristalinas contendo o bismuto. Esta é uma característica importante, uma vez que transições 5d-4f em íons lantanídeos constituem um dos mais promissores mecanismos para cintilações rápidas e eficientes^[3, 6, 10] e, de fato, vários dos materiais cintiladores mais interessantes descobertos na última década são ativados pelo íon Ce^{3+} . Este é o caso do $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO), o $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LYSO) e os haletos $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ e $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$, entre outros^[3, 4, 6, 11, 12].

É razoável supor que o principal motivo pelo qual os fluoretos que contém bismuto foram ignorados consiste no fato de que a literatura acerca da síntese, do crescimento de cristais e principalmente do comportamento térmico destes compostos é exígua, o que dificulta muito a obtenção de amostras para estudos de cintilação. Por sua vez, a relativa ausência de estudos acerca destes materiais provavelmente se deve às dificuldades inerentes aos fluoretos em geral e ao BiF_3 em particular.

A síntese de fluoretos raramente é trivial e constitui um importante obstáculo para seu estudo e aplicação. Embora numerosas técnicas sejam conhecidas, a maioria envolve precursores ou subprodutos tóxicos e/ou corrosivos (como o HF), ocasionalmente associados a altas pressões ou temperaturas. Além disso, os fluoretos são muito susceptíveis a pequenas substituições do flúor pelo oxigênio, o que pode levar a alterações significativas de diversas propriedades físicas do material^[13]. Outro fator de complicação é a necessidade de alta pureza dos materiais de partida, já que mesmo pequenas quantidades de contaminantes, como íons OH^- e COH^- , também podem ser deletérias a eventuais aplicações^[13, 14, 15]. A síntese desses materiais, consequentemente, exige equipamentos com adequado controle de atmosfera,

além de cuidadosos procedimentos de segurança. Pelos mesmos motivos, o estudo dos fluoretos em altas temperaturas também pode ser amplamente complexo^[16], o que afeta o crescimento de cristais, além da análise térmica e a investigação das relações de equilíbrio de fases em geral.

O BiF_3 ainda apresenta algumas dificuldades adicionais por ser levemente tóxico e apresentar uma taxa de evaporação relativamente alta em temperaturas elevadas^[7, 17, 18]. Relatos também indicam que, quando aquecido em cadinhos ou navículas de platina, um material normalmente muito utilizado em estudos de fluoretos por ser resistente à corrosão, o BiF_3 danifica os recipientes^[17]; problemas semelhantes também foram relatados em outros materiais resistentes aos fluoretos, como o níquel e o grafite^[8, 19].

Talvez em função dos fatores acima, poucos trabalhos encontrados na literatura reportam investigações abrangentes o bastante acerca dos equilíbrios de fase em sistemas binários ou ternários contendo BiF_3 e outros fluoretos a ponto de resultarem em diagramas de fase completos. As relações de fase da maioria destes sistemas carecem de um mapeamento completo, como é o caso dos sistemas NaF-BiF_3 e o LiF-BiF_3 . Por este motivo, no presente trabalho decidiu-se dar início à investigação de fluoretos à base de bismuto, motivado pelo seu potencial de aplicação como cintiladores, estudando-se os compostos LiBiF_4 e NaBiF_4 .

O estudo dos diagramas binários associados a esses compostos surge como necessidade natural para a obtenção de amostras de boa qualidade, já que isto depende fortemente do entendimento das relações de equilíbrio das fases envolvidas nos métodos de preparação e, portanto, é fortemente influenciado pelo entendimento do diagrama de fases dos componentes do material. Além disso, o conhecimento dos equilíbrios de fases é a base para a escolha do próprio processo de crescimento e do controle do procedimento de cristalização, de forma que os diagramas de fase são de extrema relevância para a obtenção de amostras cristalinas em geral e monocristais volumétricos em particular.

É importante ressaltar que, embora as propriedades de um material cintilador possam ser estudadas a partir de pós, monocristais com boas qualidades ópticas e estruturais tendem a apresentar emissões consideravelmente maiores.

Resume-se o tema deste trabalho como sendo uma investigação dos equilíbrios de fase dos compostos mistos de LiF e BiF₃ e NaF e BiF₃, com o propósito de viabilizar estudos futuros com estes materiais, na forma de cristais, devido a seu potencial como materiais cintiladores.

Capítulo 2 – Revisão Teórica

2.1 Cintiladores e interação de Fótons com a matéria^[1, 2]

Cintiladores são, em essência, dispositivos nos quais a energia de uma partícula ionizante é convertida em fótons na faixa do visível, os quais, por sua vez, são coletados por uma fotomultiplicadora gerando um sinal elétrico. O material cintilador é aquele que absorve a energia incidente e realiza a conversão em fótons; este material pode ser um líquido, mas, para a detecção de raios X e gama, geralmente consiste em um cristal de espessura macroscópica.

Partículas com carga interagem com a matéria mediante múltiplas e subsequentes colisões entre a partícula e as esferas iônicas do material absorvedor e, no caso de partículas β , por exemplo, são totalmente detidas dentro de um certo alcance fixo dependente de sua energia e da densidade do meio. Fótons, por outro lado, são atenuados de maneira sutil, mediante interações discretas: primariamente via espalhamento Compton, efeito fotoelétrico ou produção de pares e^+ e e^- . Segundo a lei de Beer para absorção de ondas eletromagnéticas, a intensidade de um feixe de fótons após atravessar certa espessura X de matéria é dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

Sendo I_0 a intensidade original e μ o coeficiente linear de atenuação do material. Por sua vez,

$$\mu = \mu_a + \sigma_t \quad (2)$$

Sendo que σ_t consiste em espalhamentos sem transferência real de energia (espalhamento Thomson) e μ_a é o coeficiente linear total de absorção e consiste na soma dos coeficientes individuais das interações:

$$\mu_a = \tau_f + \sigma_C + \kappa_p \quad (3)$$

O coeficiente do efeito fotoelétrico τ_f é proporcional a Z^5 , sendo Z o número atômico médio do material, e predomina a energias mais baixas (fótons de até 1 MeV). O coeficiente do efeito Compton, σ_C , é proporcional Z e predomina em energias médias. O coeficiente da produção de pares é proporcional a Z^2 e predomina em energias altas (acima de 1,022 MeV). O coeficiente de absorção total μ_a também depende diretamente da densidade do material.

O feixe seria totalmente atenuado apenas em uma espessura infinitamente longa. Em termos práticos, a detecção de fótons de alta energia envolve cintiladores relativamente espessos e com alta densidade e número atômico médio, para que ocorra a captura da maior parte de um feixe, isto é, para que a eficiência intrínseca de detecção seja alta. O uso de cristais tem a ver com a auto-absorção dos fótons de cintilação por parte do próprio cintilador.

Outros fatores muito relevantes para um cintilador envolvem a rapidez do processo de cintilação e o número de fótons produzidos por unidade de energia absorvida.

É neste contexto que o estudo termodinâmico de materiais a base de Bismuto se torna interessante, dado número atômico alto deste elemento e a viabilidade de dopá-los com elementos da família dos lantanídeos, os quais têm propriedade de cintilação^[3, 4, 6, 12].

Por fim, materiais que contém o elemento lítio podem eventualmente ser usados para a detecção de nêutrons. O isótopo ^6Li tem alta seção de choque para essas partículas, de modo que um material enriquecido com o isótopo pode ser usado como detector.

2.2 Diagramas de fases^[20, 21]

Diagramas de fase são ferramentas úteis que consistem em mapas de relações de fase em função da variação de parâmetros. Antes de discutir os diagramas em si é necessário explicitar termos que serão empregados amplamente neste texto

Sistemas consistem em uma porção do universo material que podem ser isolados e descritos mediante a variação das condições em que se encontra. Os sistemas, neste trabalho, são dois binários: NaF-BiF₃ e o LiF-BiF₃. Apenas dois parâmetros são levados em consideração: a temperatura e a composição. Outros fatores, como a pressão, são considerados constantes neste estudo.

Fases são qualquer porção fisicamente delimitada de um sistema que é homogênea em si mesma, e distinta das demais. Pode-se considerar que o LiF e BiF₃ são duas fases distintas do sistema LiF-BiF₃; a princípio, o LiBiF₄ também.

Componentes são o menor número de constituintes químicos suficientes para explicar todas as fases do sistema em qualquer estado de equilíbrio.

Graus de liberdade corresponde ao número de variáveis intensivas independentes.

Por exemplo, seria lícito estudar o sistema ternário Li – Bi – F, o qual é mais amplo do que o binário LiF-BiF₃: o binário é uma secção do ternário. O estudo experimental do ternário seria infinitamente mais complexo, já que, além de ter uma variável composicional a mais, um dos componentes é gasoso à temperatura ambiente.

A Regra das Fases de Gibbs para sistemas condensados, onde a pressão é considerada constante, dá a base sobre o qual um diagrama binário pode ser montado:

$$F = C - P + 1 \quad (4)$$

Sendo F o número de graus de liberdade, C o número de componentes e P o número de fases.

Pontos invariantes são definidos como aqueles em que $F=0$, havendo, portanto, a coexistência do maior número (P) de fases simultaneamente. Qualquer mudança no sistema incorre na perda de ao menos uma das fases.

Nos sistemas estudados, $C = 2$. Como ilustração, 3 diagramas teóricos com o mesmo número de componentes são dados nas Figuras 1 a 3. O diagrama da Figura 1 é um exemplo de um sistema binário sem compostos intermediários e que não há solubilidade alguma dos componentes (A e B) no estado sólido. Existe um campo de uma fase, L, e três campos em que duas fases coexistem, L+A, L+B e A+B.

No campo L, a regra de fases leva a $F=2$, de forma que duas variáveis, temperatura e composição devem ser dadas para que o sistema possa ser descrito. No campo L+A o sólido A coexiste com a fase líquida. O campo compreende a região delimitada pelas linhas T_AE e FE ; neste caso $F=1$ e as variáveis estão correlacionadas, bastando definir uma delas para descrever o sistema. Idem ocorre no caso de L+B.

O ponto E, um ponto invariante, é um ponto no qual ocorre equilíbrio entre a fase líquida e as duas fases sólidas, A e B, configurando uma transformação eutética. O diagrama da Figura 1 corresponde a um binário eutético simples.

Figura 1: Diagrama Teórico: eutético^[20].

Figura 2: Diagrama Teórico: Composto de fusão congruente^[21].

No exemplo da Figura 2, por outro lado, o sistema possui um composto intermediário que funde de maneira congruente, isto é, se funde diretamente em uma fase líquida. O sistema poderia ser desmembrado em dois diagramas distintos: entre A e AB_2 e entre AB_2 e B. No caso, os subdiagramas seriam eutéticos simples. O Sistema A-B possui dois pontos invariantes correspondentes a essas transições eutéticas

Figura 3: Diagrama Teórico: Composto de fusão incongruente^[20].

No terceiro diagrama o composto intermediário A_mB_n funde de forma incongruente; isto é: ele se transforma em uma fase líquida e uma fase sólida (A) mediante uma transição peritética. Consequentemente, não é possível desmembrar o diagrama em dois como no caso anterior. O binário também possui mais um ponto invariante: uma transformação eutética.

2.3 Materiais a base de bismuto e Equilíbrios de Fase

Conforme previamente mencionado, a literatura acerca dos fluoretos de bismuto e lítio ou bismuto e sódio não é extensa. O próprio fluoreto de bismuto é um composto que não foi amplamente investigado, havendo divergências acerca de seu comportamento térmico e de outras propriedades. As informações mais aceitas^[7] sobre este material são: que é um composto de estrutura ortorrômbica (do grupo $Pnma$) estável em condições ambientes, embora apresente certa higroscopicidade^[8]; que ele funde de maneira congruente a aproximadamente 649°C ; e não apresenta polimorfismo^[7, 17]. Existem, no entanto, relatos de que seu ponto de fusão seja da ordem de 720°C .

770°C^[22], e que o composto apresenta uma transição para a estrutura cúbica (Fm-3m) a altas temperaturas^[23], embora estas discrepâncias provavelmente sejam relacionadas^[7] à contaminação de amostras por oxigênio e umidade, um grave problema dos fluoretos em geral.

O fluoreto de lítio, por outro lado é um composto muito bem conhecido^[24] a 27] que é estável em condições ambientes, possui estrutura cúbica^[28], não apresenta higroscopicidade nem polimorfismo e funde a 845°C.

Não se tem notícia de estudos experimentais acerca do diagrama de fases do sistema LiF-BiF₃. Não obstante, o sistema ternário Li-Bi-F (Figura 4) foi avaliado teoricamente em 2009 por Doe, *et al.*^[29], através de princípios elementares de eletroquímica, sendo que os autores concluíram que dois compostos existem internos ao ternário, mas que apenas um único composto misto ocorre com o bismuto trivalente: o LiBiF₄, o qual já havia sido relatado em alguns trabalhos experimentais, inclusive por Schultheiss, *et al.*^[8].

Figura 4: Diagrama do ternário L-Bi-F^[29].

Estes últimos autores relataram que cristais de LiBiF₄ crescidos por Czochralski apresentaram uma estrutura do tipo da Scheelita (CaWO₄), com

fusão incongruente de 369°C. Desta forma o composto teria semelhança com o composto LiYF_4 ^[8], diferindo, entretanto, no ponto de fusão, que é da ordem de 830°C^[27].

Somado ao fato de que o bismuto trivalente apresenta diversas semelhanças aos lantanídeos trivalentes, por exemplo, o raio iônico em haletos^[8], e que o BiF_3 seria isoestrutural ao YF_3 - β (YF_3 de temperatura ambiente), era razoável esperar que o diagrama do sistema LiF-BiF_3 fosse relativamente análogo ao do LiF-YF_3 ^[30] (Figura 5), isto é, um sistema peritético simples. Esta expectativa foi amplamente utilizada por Schultheiss *et al.* em seu trabalho de crescimento de cristais volumétricos.

Figura 5: Diagrama do sistema LiF-YF_3 ^[30].

Assim como os demais haletos alcalinos, o composto NaF também é bastante conhecido, sendo que é estável em condições ambientes na estrutura cúbica^[40], não apresenta polimorfismo e funde a 993°C^[7, 24, 30]. Não obstante, é um composto que apresenta certa higroscopicidade, embora menor do que, por exemplo, a do KF .

Encontrou-se na literatura apenas dois trabalhos experimentais relacionados aos equilíbrios de fase nos sistemas NaF-BiF_3 . Chartier *et al.*^[31] investigaram em 1981 a formação de fases mistas aquecendo misturas

variadas dos dois componentes (NaF e BiF_3 de pureza não descrita) em recipientes de ouro selados em atmosfera de argônio seco e aquecidos a 430°C por 15h. Por meio de difração de raios X, observaram dois compostos internos ao sistema: o NaBiF_4 , de estrutura Scheelita (assim como o LiYF_4), e uma solução sólida de composição variável $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ e estrutura cúbica derivada da fluorita. Por análise térmica diferencial e microcalorimetria em recipientes de ouro sob atmosfera de argônio (outros detalhes experimentais, como a taxa térmica, não foram informados), os autores determinaram que o NaBiF_4 funde de forma incongruente à temperatura aproximada de 440°C . Uma vez que seu interesse era focado nas propriedades de condução aniônica dos materiais, Chartier, *et al.*^[31] não buscaram elucidar o diagrama do sistema em si, relatando apenas uma faceta limitada do sistema, a qual é reproduzida na Figura 6; neste diagrama parcial são dados apenas os equilíbrios de fases à temperatura de 430°C .

Figura 6: Sistema NaF-BiF₃ a 430°C ^[31].

Semelhante investigação foi paralelamente desenvolvida por Novikova *et al.*^[19], que sinterizaram misturas de BiF_3 e NaF comerciais em cadinhos de grafite ou platina sob atmosfera de hélio a 380°C (8h) e 450°C (5h), com tratamento prévio da câmara com vácuo ($\sim 0,03$ Torr). Além de difração de raios-X, as amostras foram também investigadas mediante análise térmica

diferencial em cadinhos de platina a 25K/min. Os autores notaram considerável deterioração das amostras em temperaturas mais altas, acompanhada de corrosão dos cadinhos, o que limitou a sua investigação à temperatura limite de 450°C. Não obstante, os autores constataram a existência dos mesmos dois compostos internos descritos por Chartier, *et al.*, e determinaram que o NaBiF_4 sofre uma transformação peritética (fusão incongruente) a aproximadamente 435°C, decompondo-se em uma fase $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ (chamada por eles de fase “I”), além de um líquido. Observou-se que, à temperatura ambiente, esta solução sólida tem faixa de composições variando entre 65 a 73 % de BiF_3 , faixa relativamente próxima à determinada por Chartier, *et al.*, 60-70% de BiF_3 . Por fim, os autores determinaram a temperatura de uma transição eutética que ocorre entre as composições do NaBiF_4 e do NaF puro: 413°C. Nada foi dito acerca da temperatura e maneira da fusão da fase I, contudo. O diagrama de fases parcial resultante deste trabalho é reproduzido na Figura 7.

Figura 7: Diagrama de fases parcial do sistema NaF-BiF_3 relatado na literatura^[19].

Novikova *et al.* atribuíram a deterioração de suas amostras a altas temperaturas à redução do BiF_3 pela platina e/ou pelo carbono, característica que constituiria um empecilho considerável à investigação do sistema NaF-BiF_3 em altas temperaturas. Não obstante, resultados de Schultheiss, *et al.* apresentaram evidências de que o aquecimento do BiF_3 puro não é em si a causa do ataque de amostras aos seus recipientes. O fator responsável por este problema seria a presença de contaminantes nos compostos empregados, oriundos tanto da relativa baixa pureza dos mesmos, quanto da higroscopicidade do BiF_3 .

CAPITULO 3 – Métodos,

3.1 – Análise Térmica

Define-se a análise térmica como o conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura^[32, 33, 34]. Três técnicas de análise térmica foram empregadas neste trabalho e constituíram o principal meio de avaliação do comportamento térmico das amostras no sistema estudado: a termogravimetria dinâmica (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A termogravimetria dinâmica é uma técnica em que a massa de uma substância é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto submetida a um programa controlado de temperatura^[32]. Ela é muitas vezes empregada em conjunto com outro tipo de técnica como, por exemplo, a técnica de DTA ou a de DSC. A TG é particularmente útil não apenas para avaliar fenômenos químicos que porventura possam ocorrer na amostra, mas também fenômenos físicos uma vez que oferece uma medida precisa de quaisquer mudanças na sua massa.

A técnica de análise térmica diferencial consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que seja termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura ^[33]. A DTA é um método eficiente para a observação de transições de fases ou reações químicas que envolvam absorção ou liberação de calor.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito próxima à análise térmica diferencial. Ela consiste em medir a diferença de calor que a amostra absorve ou libera em função do tempo ou temperatura em comparação com um material de referência termicamente inerte enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura ^[32]. Existem dois tipos principais de DSC: o DSC de compensação de potência e o DSC de fluxo de calor. Neste trabalho, empregou-se apenas o segundo tipo, o DSC de fluxo de calor, especificamente aquele em que o sistema de medição tem forma de disco. Aparelhos deste tipo de DSC têm arranjos experimentais muito parecidos com os dos aparelhos DTA. Na Figura 8 é apresentada uma reprodução do desenho esquemático de um aparelho de DSC de fluxo de calor encontrado na referência ^[34]. Os seguintes componentes constam no desenho: (1) o disco que suporta o sistema de medição e os cadinhos, (2) o forno e (3) sua tampa, (4) os termopares diferenciais, e (5) o controlador do sistema.

Figura 8: Desenho esquemático de um DSC de fluxo de calor ^[34].

A Figura 9 é uma reprodução do desenho esquemático de um aparelho de DTA, também da referência [34]. No esquema, constam: (1) os cadinhos, (2) o forno, (3) os termopares diferenciais, e (4) o controlador do sistema. Em ambos os desenhos, *S* é a amostra e *R*, a referência.

Figura 9: Desenho esquemático de aparelho DTA [34].

Um exemplo de uma curva DSC é mostrado na Figura 10. Curvas DTA têm forma essencialmente equivalente às de DSC, de modo que o exemplo é apropriado para ambas às técnicas. Quaisquer transições ou reações que envolvam a liberação ou absorção de calor por parte da amostra causarão uma diferença de temperatura com relação à referência. Tanto na técnica de DTA, quanto na de DSC, o sinal medido é essa diferença (ΔT) entre as temperaturas da amostra (T_S) e da referência termicamente inerte (T_R). Nos aparelhos de DTA, o sinal de saída é o próprio sinal medido (ΔT). Nos aparelhos de DSC, entretanto, o sinal de saída é o fluxo de calor. O arranjo destes aparelhos é tal que o fluxo de calor liberado ou absorvido pela amostra (Φ) é proporcional à diferença de temperatura entre amostra e referência^[34], isto é:

$$\Phi = -K \cdot \Delta T \quad (5)$$

Nas técnicas DTA e DSC são muito semelhantes, havendo diferença apenas no fato de que os aparelhos de DSC são projetados e programados de forma que a constante de proporcionalidade (K) seja bem calibrada.

Figura 10: Curva DSC obtida a 10 K/min e sob atmosfera de argônio de uma amostra de ouro puro correspondente à fusão do espécime.

O sinal gerado por um evento térmico aparece em uma curva DSC ou DTA como um pico. Várias características de um pico são relevantes; dentre elas: o ponto de *onset*, que corresponde ao seu início, o ponto de *offset*, que corresponde ao seu final, e o ponto de máximo, ou mínimo, do pico. Essas três características podem ser observadas em destaque no exemplo de curva DSC mostrado na Figura 10.

O perfil exato de um pico depende de diversos fatores. Depende dos parâmetros experimentais usados, além das propriedades de condução térmica dos cadinhos e/ou portas-amostra, e da porção do forno que cerca o termopar. E também depende da natureza do evento, isto é, o tipo de transição ou reação, e da sua entalpia. A entalpia, inclusive, é

proporcional à área do pico, na técnica de DTA, e exatamente igual a essa área na técnica de DSC ^[34].

Nas temperaturas em que não ocorrem eventos térmicos, a curva de DTA ou DSC consiste apenas da linha base. Em um ensaio térmico, a linha base é gerada pelo sinal intrínseco ao forno e à amostra, e reflete as propriedades caloríficas de ambos. Dessa forma, observa-se, através da linha base, a evolução da capacidade térmica da amostra com o tempo ou temperatura. Portanto, é possível detectar até mesmo transições de segunda ordem, isto é, que não apresentam calor latente.

Os parâmetros experimentais usados em um ensaio térmico têm grande influência sobre seu resultado^[33, 34]. As propriedades de condução da atmosfera, por exemplo, afetam o sinal térmico medido nas técnicas de DTA e DSC, e podem alargar os picos observados, ou estreitá-los, tornando-os mais agudos e definidos. Reações químicas, em especial, podem ser muito afetadas pela atmosfera. Atmosferas de diferentes composições podem favorecer ou desfavorecer uma dada reação, ou podem até mesmo ser incompatíveis com ela. No caso particular dos fluoretos, por exemplo, é comum utilizar gases nobres de alta pureza para evitar que a amostra oxide. Além disso, normalmente a atmosfera é dinâmica, ao invés de estática; isto é, usa-se uma vazão contínua de gás, e não uma atmosfera confinada. O aquecimento de fluoretos tende a liberar substâncias corrosivas que, com o tempo, podem danificar o forno se um gás de arraste não for usado.

A massa da amostra é um fator determinante da quantidade de energia liberada ou absorvida em um evento térmico, de modo que massas maiores produzem eventos térmicos de maior intensidade; a resolução, entretanto, diminui. A morfologia da amostra também tem relevância, pois afeta a cinética de reações e a condução térmica dentro da própria amostra. Por exemplo, amostras grandes e de baixa compactação podem apresentar gradientes de temperatura em seu interior, o que alarga os picos térmicos.

A resolução dos eventos térmicos também é bastante afetada pela taxa de aquecimento ou resfriamento. Taxas altas baixam a resolução e podem inibir ou dificultar uma reação ou transição de fase. Por exemplo,

o efeito de superresfriamento (*supercooling*) pode ser enfatizado, atrasando o processo de cristalização. Taxas lentas, por outro lado, podem prolongar excessivamente um ensaio, e podem exacerbar efeitos deletérios como evaporação ou contaminação das amostras.

É importante notar que as temperaturas de máximo/mínimo e *endset* em um pico são extremamente dependentes dos parâmetros experimentais. A temperatura *onset* também é afetada, mas consideravelmente menos que as outras duas. Por ser mais reprodutível e representar o início de um evento térmico, a temperatura *onset* é a que normalmente é usada para caracterizar o processo térmico^[30].

As técnicas de DTA e DSC são amplamente usadas para a elaboração de diagramas de fase^[32, 33]. A Figura 11 mostra exemplos de curvas de DTA (na parte de cima) de amostras de diversas composições dentro de um sistema binário hipotético (parte de baixo).

A partir das curvas DTA se obtém pontos experimentais que podem ser usados para mapear o diagrama de fases correspondente. Pontos de uma linha *solidus*, por exemplo, podem ser obtidos a partir das temperaturas *onset* de eventos térmicos apropriados. A metodologia de determinação de pontos de uma linha *liquidus*, por outro lado, não é bem estabelecida; vários métodos diferentes são utilizados na literatura, e são mais ou menos apropriados dependendo das condições experimentais e das amostras. Conforme será mencionado na seção de resultados, os pontos correspondentes à linha *liquidus* dos sistemas estudados foram de difícil observação experimental, sendo necessário extrapolá-los.

Figura 11: Diagrama de fases hipotético e curvas DTA de várias composições^[33].

3.2 - Difração de Raios-X^[35, 36]

A caracterização de materiais cristalinos por difratometria de raios X consiste, essencialmente, em incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra para que os raios, difratados pela estrutura cristalina do material, gerem efeitos de difração. A difração ocorre mediante a interferência entre ondas espalhadas elasticamente pela nuvem eletrônica de cada átomo da amostra. Na aproximação em que as ondas incidentes são ondas planas e os átomos são espalhadores pontuais, as ondas espalhadas são esféricas. Entretanto, a interferência entre as ondas espalhadas pelos vários átomos é destrutiva, exceto em algumas direções discretas e bem definidas (em virtude do caráter periódico dos cristais), nas quais a intensidade é não nula. Estas direções são determinadas pelo comprimento de onda de cada fóton do feixe, e pela estrutura cristalina da

amostra e as distâncias entre seus planos atômicos ^[35]. A lei de Bragg rege as direções de difração:

$$n\lambda = 2d \sin 2\theta, \text{ com } \theta_i = \theta_r, \quad (6)$$

Nas equações, θ_i é o ângulo de incidência entre o feixe e o plano cristalino, e θ_r é o ângulo de difração; d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda de um fóton, e n é um número inteiro.

A técnica de difratometria de raios-X pelo método do pó (DRX, ou XRD, da sigla em inglês) consiste em incidir um feixe monocromático de raios-X sobre uma amostra pulverizada. A lei de Bragg é satisfeita em várias direções simultaneamente, já que a amostra é composta de um número muito grande de pequenos cristais orientados, a princípio, aleatoriamente. As intensidades dos feixes difratados são mapeadas em uma faixa de ângulos por meio de um detector móvel. Dessa forma, constrói-se um difratograma, um gráfico no qual a intensidade dos feixes difratados é colocada em função do ângulo de difração, ou outros parâmetros relacionados. A DRX é extremamente útil para identificar um material cristalino, mediante a comparação entre o seu perfil de difração e outros perfis existentes em bancos de dados. Um perfil de difração é consequência das distâncias interplanares das várias famílias de planos da amostra, e das posições dos átomos individuais na estrutura cristalina, que são distintos, em cada material ^[35].

O método de Rietveld é uma complexa ferramenta matemática usada para a análise de padrões de difração de partículas (inclusive raios-X) em materiais cristalinos. Neste método, compara-se o perfil de um difratograma obtido a partir da amostra a um perfil de um difratograma teórico, calculado segundo um modelo de estrutura cristalina presumida para o material. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados, refinando-se sucessivamente os parâmetros de ajuste da curva teórica. O ajuste da curva teórica envolve parâmetros instrumentais e diversos parâmetros relacionados à amostra. Dentre os parâmetros ligados à amostra é possível citar a granulometria do pó e a existência de direções

preferenciais entre os cristalitos; a cristalinidade da amostra; variações nas distâncias interplanares, isto é, nos parâmetros de rede dos cristais; e a quantidade relativa de fases, caso a amostra seja composta por mais do que uma fase cristalina ^[36].

A intensidade de fótons (Y_i) em um dado ponto i do difratograma pode ser calculada através da equação (7):

$$Y = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_b \quad (7)$$

K representa os índices de Miller de uma dada reflexão de Bragg, e está relacionado com a família de planos responsável por uma dada reflexão; a intensidade é somada para vários K porque mais do que uma reflexão podem contribuir em um mesmo ponto i . O parâmetro y_{bi} corresponde à intensidade de fundo nesse ponto; A corresponde ao fator de absorção de fótons pela amostra, P_K é uma função relacionada a orientações preferenciais dentro da amostra; Φ é a função do perfil de reflexão, ligada à direção de reflexão; F_K é o fator de estrutura, e está relacionado às posições dos átomos em cada cristal e dos elétrons em cada átomo; L_K é composto pelos fatores de Lorentz, de polarização e de multiplicidade; s é o fator de escala, e está ligado a propriedades do feixe incidente ^[36].

A qualidade de um ajuste pode ser avaliada através de diversos critérios numéricos ^[36].

R_P , ou R do padrão, é dado da equação:

$$R_P = 100 \frac{\sum |Y_i(obs) - Y_i(calc)|}{\sum Y_i(obs)} \quad (8)$$

sendo que $Y_i(obs)$ é a intensidade observada no i -ésimo ponto, e $Y_i(calc)$ é a intensidade calculada.

R_{wp} , ou R ponderado, é dado por

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum w_i [Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2}{\sum w_i [Y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2} \quad (9)$$

sendo que w_i é um peso; normalmente $w_i = [Y_i(obs)]^{-1}$. O R ponderado mostra a convergência do ajuste. Se, em ajustes subsequentes este critério aumentar, isto significa que um ou mais parâmetros estão divergindo de seus valores reais; se este critério não variar, significa que o ajuste alcançou o mínimo.

R_e é o valor esperado para R_{wp} , e é dado por:

$$R_e = \{(N - P) \sum w_i [Y(obs)]^2\}^{1/2} \quad (10)$$

sendo que N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros sendo ajustados.

“Goodness-of-fit” S , ou indicador da qualidade do ajuste, é dado por

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (11)$$

Quanto mais próximo da unidade for o valor de S , melhor o ajuste; ou seja, os vários parâmetros atingiram os valores limite para refinamento.

Outro parâmetro para avaliação da qualidade do ajuste é o X^2 , que é igual a S^2 . A proximidade desse parâmetro à unidade também é desejável.

3.3 – Avaliação Termodinâmica e Cálculo de Diagramas de Fase^[37, 38, 39]

A avaliação termodinâmica de um sistema consiste em equacionar quantidades termodinâmicas (energia livre de Gibbs) de fases estáveis pertencentes a este sistema em função de temperatura, composição e pressão. Isto é efetuado mediante simulação computacional, com base em informações experimentais, por exemplo obtidas mediante análise térmica; na escolha de modelos matemáticos adequados que representem as diversas fases; e

refinando-se os parâmetros destes modelos por mínimos quadrados para que eles se ajustem às propriedades e características conhecidas destas fases.

Novamente através de simulação computacional, é possível calcular um diagrama de fases a partir destas equações termodinâmicas, resultando em um diagrama que representa melhor os dados experimentais e as leis termodinâmicas do que um desenho arbitrário rascunhado sobre os pontos experimentais.

Um parâmetro fundamental para a se fazer uma avaliação termodinâmica é a capacidade térmica à pressão constante de um dado composto, C_p , dada na forma de um polinômio:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (12)$$

A capacidade térmica normalmente é uma grandeza conhecida empiricamente. Quanto não está disponível na literatura, é possível utilizar a fórmula de Neumann-Kopp quando se conhece o C_p dos componentes de um composto. No caso de um composto ternário $A_xB_yC_z$, tal que

a regra de Neumann-Kopp resultaria que:

$$C_p(A_xB_yC_z) = xC_p(AC_{z1}) + yC_p(BC_{z2}) \quad (14)$$

Ou seja, é possível estimar a capacidade térmica de um composto através da soma ponderada de seus componentes.

CAPÍTULO 4 – Procedimentos Experimentais

4.1 – Síntese do BiF₃

Como etapa inicial de estudo, experiências de síntese do fluoreto de bismuto foram realizadas a partir do óxido de bismuto III (Bi₂O₃, da Alfa Aesar, 99,999% de pureza).

A síntese de fluoretos através do método de hidrofluorinação consiste em uma reação gás-sólido entre ácido fluorídrico em forma gasosa e, normalmente, um óxido, cloreto ou carbonato^[13]. A reação do fluoreto de Bismuto é descrita pela equação (6):

O equilíbrio químico é deslocado em favor da formação do composto de interesse através do aquecimento a temperaturas apropriadas e o uso de um excesso de ácido fluorídrico gasoso. Os agentes reativos fluorados, particularmente o HF, são extremamente agressivos em altas temperaturas, de forma que o processo de hidrofluorinação exige peças e dispositivos feitos de materiais capazes de suportar a reatividade química dessas substâncias^[13]. Tipicamente, a carga sólida é depositada em um cadinho ou navícula de platina, ouro, ou uma liga dos dois metais, e aquecida em um reator de inconel, monel, níquel ou platina. Conectores e a tubulação para o transporte dos gases são feitos de cobre ou aço inox para o caso de operação a baixas temperaturas^[13]. A reação é efetuada sob fluxo de uma mistura de ácido fluorídrico gasoso (99,99%) e um gás inerte de alta pureza (5.0 analítico) e, preferencialmente, tratado quanto à presença de oxigênio e umidade. O fluxo não apenas disponibiliza um excesso permanente de HF à reação, mas também atua como gás de arraste para os produtos voláteis^[15].

Sabendo-se da baixa temperatura de fusão do fluoreto de bismuto ($649^{\circ}\text{C}^{[7]}$), as experiências foram processadas à temperatura de 360°C por um período longo de 3h. Foram usadas pequenas (~ 10 cm) navículas de grafite vitrificado recobertas por uma folha de platina, para evitar o contato direto do óxido com o grafite. Após as experiências, notou-se dano à folha de platina.

Apenas pequenas quantidades do material foram preparadas como teste, para melhor entendimento do comportamento do fluoreto de bismuto.

4.2 – Caracterização dos materiais

A análise térmica diferencial (DTA) foi a técnica majoritariamente empregada para obter dados experimentais acerca dos sistemas estudados. A metodologia que foi cuidadosamente desenvolvida mediante tentativa-e-erro ao longo do estudo do sistema LiF-BiF_3 será descrita a seguir.

Os ensaios térmicos foram efetuados em um equipamento STA 449 Jupiter da Netzsch. O forno e as amostras foram tratados sob pressão reduzida de 5×10^{-5} mBarr por 3-12h antes de cada ensaio, para evitar oxidação. O fluoreto de bismuto se revelou ainda mais vulnerável à contaminação por oxigênio e umidade do que a maioria dos fluoretos e, de acordo com Schultheiss *et al.*^[8], os subprodutos da oxidação são agressivos até mesmo contra os materiais resistentes à corrosão ocasionada pelos fluoretos, como platina ou níquel. Novikova *et al.*^[19] afirmaram que o dano causado a estes materiais está ligado à redução pelo próprio BiF_3 , sem maiores explicações; contudo os resultados do presente estudo corroboraram Schultheiss *et al.* e concluiu-se que o dano está vinculado à formação de liga entre bismuto metálico e a platina ou níquel. O bismuto puro é produzido quando o óxido de bismuto é aquecido em atmosfera não oxidante e o óxido de bismuto é oriundo de contaminação do fluoreto. Este problema é exacerbado pela higroscopicidade do BiF_3 ^[17, 18] e resultou em danos a dois sensores/porta-amostras do equipamento.

Empregou-se atmosfera dinâmica de argônio (30 mL/min) e cadinhos de grafite vitrificado com tampas de platina. A referência termicamente inerte consistiu em um cadinho vazio com tampa. Os cadinhos não apresentaram sinais de degradação, mas as tampas foram claramente danificadas após múltiplos ensaios. Duas razões de aquecimento foram empregadas: 10 K/min e 2 K/min. A razão mais lenta foi usada quando foi necessário resolver eventos térmicos cujos sinais se sobrepunham.

Amostras de cerca de 50 mg foram pesadas diretamente nos cadinhos. Usou-se BiF_3 comercial da Alfa Aesar, com pureza nominal de 99,999%; LiF da Aldrich de 99,9% de pureza adicionalmente purificado em laboratório mediante fusão zonal^[40]; e cristais de NaF (99,99%) sintetizados e crescidos pelo IKZ. Um ou mais ciclos de aquecimento além do ponto de fusão foram realizados antes de cada ensaio para homogeneização das amostras. Este procedimento se revelou particularmente necessário no caso do sistema LiF-BiF_3 , uma vez que a pronunciada diferença de densidades entre o LiF ($2,6 \text{ g/cm}^3$) e o BiF_3 ($8,2\text{--}8,3 \text{ g/cm}^3$ ^[41]) dificultam a mistura entre os dois.

Tendo em vista a alta pressão de vapor do fluoreto de bismuto a temperaturas elevadas^[22], os ensaios foram interrompidos ao menor sinal de evaporação; tanto para proteger o equipamento, quanto para evitar desvios de composição. A temperatura máxima atingida nos ensaios flutuou em torno de 600°C em ambos os sistemas, variando de acordo com o conteúdo de BiF_3 . A perda de massa não foi maior do que 2%, mesmo após múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento.

A cada dois ou três ensaios, o forno foi submetido a tratamento térmico, sendo aquecido até 1200°C sob atmosfera dinâmica de ar comprimido (30 mL/min), sem amostra ou cadinhos. Buscou-se, através deste procedimento, purgar a câmara do equipamento e o porta-amostras de resíduos (particularmente o BiF_3) deixados por amostras anteriores.

Os termopares “tipo S” do equipamento foram calibrados a partir dos pontos de fusão do Zn e do Au , e da transformação de fase do BaCO_3 .

Medidas de difração de raios-X (XRD) foram realizadas com amostras maiores (250 mg), também preparadas no forno do sistema de análise térmica, ou em navículas (2,5 g) de grafite em um forno de síntese sob atmosfera dinâmica de HF . Algumas amostras foram analisadas no IKZ em Berlin em um

difratômetro XRD 3003TT de geometria Bragg-Brentano da General Electric, usando radiação Cu K_{α} . A maioria das medidas, contudo, foi feita em um difratômetro de pós, modelo Xpert MPD da Panalytical, com a radiação de um tubo de cobalto. Estas medidas foram feitas em parceria com a Universidade Federal do Ceará por intermédio do prof. Dr. Sasaki.

Os diagramas foram construídos mediante interpretação dos dados experimentais, particularmente nos resultados de DTA. No caso do sistema LiF-BiF₃, usou-se o *software* comercial *Factsage* para realizar uma avaliação termodinâmica do sistema e simulação do diagrama de fases, com base nos dados experimentais e em dados termodinâmicos do banco de dados do programa.

CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão

5.1 – BiF₃

A síntese do fluoreto de bismuto foi realizada com sucesso. Isto pode ser visualmente observado na Figura 12, na qual são mostrados um frasco comercial de Bi₂O₃ e um *ependorf* de BiF₃ sintetizado. Apenas uma pequena quantidade foi sintetizada, como pode ser visto, na figura. O Fluoreto de bismuto tem cor cinza, enquanto o óxido é amarelo-esverdeado. Entretanto, o difratograma de raios-X evidenciou a presença de alguns picos espúrios. Desta forma, para não comprometer os resultados para o estudo das relações de fases optou-se por utilizar-se o composto de bismuto comercial na forma de fluoreto. Contudo é importante ressaltar que para futuros processos de crescimento, a síntese do BiF₃ a partir do composto comercial óxido é viável e mais econômica.

Figura 12: Foto do Bi₂O₃ (esquerda) e do BiF₃ (direita).

Nos estágios iniciais do trabalho foram efetuados ensaios com o fluoreto de bismuto puro, para averiguar as dificuldades de lidar com este composto

químico, e também para determinar seu comportamento térmico, já que relatos discrepantes podem ser encontrados na literatura^[7, 22, 23]. Ao contrário do que foi feito nos demais ensaios de análise térmica, nestes ensaios empregou-se um sensor de DSC e amostras um pouco menores, de cerca de 20 mg do composto comercial. Uma das curvas de DSC é reproduzida na Figura 13.

Figura 13: Curvas DSC (linha sólida) e TG (linha pontilhada) obtidas a 10K/min sob atmosfera dinâmica de Ar de amostra de BiF_3 puro.

Como pode ser visto na curva TG deste ensaio, também apresentada na Figura 13, a perda de massa foi consideravelmente grande ($\sim 90\%$), ocorrendo a partir de 575°C . A absorção de calor na sublimação explica os picos menores observados na curva DSC. O pico endotérmico mais pronunciado, em 655°C (*onset*), aparentemente corresponde à fusão, embora a temperatura de fusão dada pelo fabricante do composto, a Alfa Aesar, seja 727°C . (O fabricante não informou a metodologia de aferição desta grandeza.) Inspeção visual da amostra após o ensaio confirmou sua fusão, a despeito da temperatura máxima atingida tenha sido 680°C . Curiosamente, o valor dado pelo fabricante é quase idêntico à temperatura de transição $\alpha \rightarrow \delta$ do Bi_2O_3 , que tem um alto calor de transformação, 29.8 kJ/mol ^[41, 42]. É inteiramente possível que a temperatura

dada pelo fabricante, e por outras fontes^[22] na literatura, esteja relacionada à formação do óxido de bismuto mediante hidrólise do fluoreto.

O material evaporado causou dano ao sensor de DSC, o qual foi posteriormente substituído pelo sensor de DTA. As informações colhidas a partir da investigação do BiF_3 puro foram um dos principais fatores que resultaram no procedimento experimental descrito no item 4.2.

5.2 – LiF-BiF_3

Numerosos ensaios de DTA foram realizados com amostras deste sistema; inicialmente notou-se apenas um evento térmico pronunciado, com *onset* invariante em torno de 415°C , em toda a faixa de composições. Este evento endotérmico pode ser visto nas quatro curvas de aquecimento apresentadas na Figura 14, que correspondem às composições de 15, 40, 60 e 80% BiF_3 . Em todos os casos as curvas são de segundos aquecimentos a 10K/min , havendo um ciclo anterior para homogeneização das amostras.

Figura 14: Curvas DTA de amostras com 15, 40, 60 e 80% BiF_3 obtidas à razão de aquecimento de 10K/min .

As áreas dos picos correspondentes a este evento foram calculadas e reunidas em um gráfico para melhor entendimento do comportamento geral do sistema. Este gráfico é dado na Figura 15; em todos os casos, usou-se as curvas correspondentes ao segundo ciclo de aquecimento das amostras.

Figura 15: Áreas do evento a 415 °C (segundo ciclo de aquecimento).

Notou-se distribuição variada das áreas no lado pobre em BiF₃ do sistema, havendo, entretanto, convergência para um mínimo em 50%BiF₃ por ambos os lados. É importante lembrar que a composição 50%BiF₃ coincide com o composto LiBiF₄. Estas áreas são diretamente proporcionais às entalpias de reação. Estando ciente desta variação, ensaios com a razão de 2K/min foram realizados por suspeitar-se de sobreposição de dois eventos térmicos, conforme será discutido mais adiante.

Um evento muito pouco intenso de pouca notoriedade também foi sistematicamente observado em todas as composições na temperatura invariante de cerca de 315°C, independente da razão do aquecimento.

Ao todo, três temperaturas invariantes foram observadas no sistema. O primeiro, doravante chamado “Pico I”, consistiu em um evento térmico pouco

intenso, porém observado em toda a extensão de composições, salvo os componentes básicos, LiF e BiF₃. O segundo (“Pico II”), muito mais pronunciado, também foi observado em todas as composições. Pelo seu perfil, e mediante inspeção visual das amostras após os ensaios, constatou-se que o Pico II corresponde a uma fusão de parte significativa de cada amostra. Um terceiro (“Pico III”) se estende de cerca de 60% BiF₃ às composições ricas em LiF, cobrindo toda esta metade do sistema. Menos intenso, o terceiro pico normalmente apareceu sobreposto ao segundo nos ensaios com 10K/min, sendo necessária uma razão de aquecimento mais baixa, 2K/min, para resolvê-lo.

As temperaturas *onset* foram consideravelmente reprodutíveis: em torno de 315°C, 415°C e 450°C, respectivamente. Estes três eventos térmicos são listadas na Tabela 1, juntamente com outras temperaturas relevantes. A Figura 16 apresenta curvas DTA que ilustram estas transições. Os Picos II e III podem ser observados separadamente na curva da amostra 50% BiF₃ à razão de 2K/min, porém aparecem sobrepostos na curva de razão térmica maior. O Pico III não ocorre na curva da amostra 90% BiF₃.

Tabela 1: Transições do sistema LiF-BiF₃.

Temperatura	Composições	Transição
842°C	0%	Fusão do LiF
315°C (invariante)	0 < x < 100% BiF ₃	Pico I
415°C (invariante)	0 < x < 100% BiF ₃	Pico II
450°C (invariante)	x < 60% BiF ₃	Pico III
655°C	100% BiF ₃	Fusão do BiF ₃

Figura 16: Os três pontos invariantes em diferentes composições e razões de aquecimento: 90% BiF₃ a 2K/min (linha vermelha), 50% BiF₃ a 2K/min (linha preta sólida) e 10K/min (linha pontilhada).

Notou-se uma grande dificuldade em homogeneizar completamente as amostras deste sistema. Um exemplo é dado na Figura 17, na qual são apresentadas três curvas DTA de aquecimento subsequentes de uma mesma amostra de 65% BiF₃. Observa-se que, no primeiro aquecimento, a interação entre os componentes é tão pequena que o Pico II praticamente não se manifesta. Contudo, nas demais curvas DTA o Pico II (além do Pico I) aparece com sua forma normal, isto é, intenso, estreito e bem definido. Observação de variadas amostras em um microscópio ótico após diferentes ensaios térmicos evidenciaram que este evento consiste ao menos de uma fusão parcial, já que ocorre a cristalização da amostra, embora apenas se ela for levada acima desta temperatura, e apenas se for dado tempo para homogeneização.

Figura 17: Curvas DTA do 1º (linha vermelha), 2º (azul) e 3º (verde) ciclos de aquecimento, a 10K/min, de amostra de 65% BiF₃.

Adicionalmente, as áreas dos picos tiveram baixa reprodutibilidade ao longo de múltiplos aquecimentos subsequentes: os picos II e III apresentaram forte tendência de diminuir de intensidade entre um ciclo de aquecimento e outro. Este comportamento foi observado em ensaios longos de múltiplos ciclos. Nestes ensaios, as amostras foram inicialmente aquecidas até a temperatura $T_i=390^\circ\text{C}$ a 20K/min. Subsequentemente foi efetuada uma série de 45 ciclos de aquecimento e resfriamento à razão de $\pm 2\text{K/min}$ até temperaturas limite $T_{\text{max}}=(400+2i)^\circ\text{C}$, sendo i o número do ciclo, iniciando-se em $i=0$. Curvas de aquecimento de $i=14$ ($T_{\text{max}}=428^\circ\text{C}$) a $i=24$ ($T_{\text{max}}=448^\circ\text{C}$) de um destes ensaios são mostradas na Figura 18. A redução gradual na intensidade do Pico II é clara, na figura. Comportamento semelhante foi observado em todas as outras composições investigadas desta maneira.

A irrisória perda de massa nos ensaios longos (<2%) permitiu que as hipóteses de oxidação das amostras e desvio composicional por evaporação pudessem ser descartadas. Concluiu-se que o mecanismo por trás deste comportamento é a segregação dos componentes. Em virtude da pronunciada

diferença de densidades entre LiF e BiF₃, no resfriamento, quando um dos componentes cristaliza, este corpo sólido se desloca para uma extremidade do cadinho; LiF para o topo, BiF₃ para o fundo. Consequentemente, a amostra perde homogeneidade e a interação entre LiF e BiF₃ é reduzida. No aquecimento, um processo análogo também deve ocorrer; quando parte da amostra é fundida, qualquer remanescente sólido tende a flutuar para uma extremidade.

Figura 18: múltiplas curvas DTA de uma amostra de 45% BiF₃ obtidas a 2K/min.

Em alguns casos, a separação dos componentes pôde ser notada visualmente em função da diferença de cores entre os dois: após a fusão, algumas amostras apresentaram coloração branca no topo e cinza embaixo, sendo que o LiF é branco e o BiF₃ é acinzentado.

Além da análise térmica, também foi realizada difração de raios X de algumas composições. As amostras foram preparadas no mesmo forno, porém com massas maiores (~250 mg). Elas foram mantidas a 475°C por 5 min e depois resfriadas lentamente a 2K/min. O padrão de difração de uma amostra de 40% BiF₃ pode ser visto na Figura 19. O difratograma obtido foi comparado inicialmente com os padrões característicos dos componentes puros, LiF e

BiF_3 , não sendo observadas similaridades. Desta forma, foi considerada a hipótese da formação de um composto intermediário, presumivelmente o LiBiF_4 . Dentre outros motivos, é razoável supor que a composição seja, de fato, LiBiF_4 em virtude do trabalho de Doe *et al.*^[29], que concluíram mediante princípios elementares de eletroquímica que o LiBiF_4 deveria ser o único composto ternário do sistema quando o bismuto é trivalente.

Figura 19: difratograma experimental de uma amostra de 40% BiF_3 , comparado com o padrão de difração da ficha PDF 01-085-1491; as 5 linhas vermelhas correspondem aos picos mais intensos.

Contudo, o difratograma obtido não coincide com aquele dado por Schultheiss *et al.*^[8], que analisaram cuidadosamente a estrutura cristalográfica de monocristais de LiBiF_4 crescidos pela técnica Czochralski, concluindo que ela é do tipo da scheelita. As posições dos picos desta referência são apresentadas na Figura 19 em forma de linhas para comparação. As linhas vermelhas corresponderiam aos 5 picos mais intensos. A mais provável explicação para a discrepância seria a ocorrência de polimorfismo do LiBiF_4 , que conhecidamente ocorre nos casos de outras scheelitas, como o YLiF_4 ^[44] e o LuLiF_4 ^[45], que se tornam monoclinicas em altas pressões. Uma vez que o

crescimento Czochralski efetuado por Schultheiss *et al.* teve condições de cristalização muito diferentes daquelas empregadas neste trabalho, não é incoerente que fases diferentes tenham sido formadas. Em particular, Schultheiss *et al.* usaram sementes de YLiF_4 nos seus crescimentos, o que pode ter induzido o LiBiF_4 a se cristalizar na mesma estrutura.

Para elucidação desta divergência, novas amostras foram preparadas de maneira semelhante, porém com aquecimento realizado até 450°C . Para melhor interpretação das fases presentes análise de Rietveld foi realizada em cada amostra. Estas análises foram realizadas em cooperação da Dra. Vera Mazzocchi, do IPEN. Os difratogramas experimentais e teóricos são apresentados nas Figuras 20 a 22. Os círculos vermelhos correspondem a pontos experimentais enquanto as linhas sólidas correspondem às curvas ajustadas; as linhas verdes debaixo dos difratogramas correspondem à diferença entre os dois.

As três amostras analisadas (15, 60 e 85% BiF_3) inicialmente estudadas apresentam quantidades pronunciadas dos componentes, LiF e BiF_3 , mas também apresentam quantidades minoritárias de uma fase desconhecida, provavelmente a mesma fase observada na Figura 19. Desta forma, é possível afirmar que os componentes praticamente não interagiram, mas a pequena interação que houve levou à formação de uma fase intermediária diferente da observada por Schultheiss e colaboradores^[8].

Figura 20: difratograma de raios X experimental e padrão de difração teórico de uma amostra de 15% BiF₃ obtido por análise de Rietveld.

Figura 21: difratograma de raios X experimental e padrão de difração teórico de uma amostra de 60% BiF₃ obtido por análise de Rietveld.

Figura 22: difratograma de raios X experimental e padrão de difração teórico de uma amostra de 85% BiF_3 obtido por análise de Rietveld.

Tendo em vista estes resultados, buscou-se preparar uma nova amostra com melhor homogeneização dos componentes. Utilizando-se 2,5 g de material foi preparada uma amostra com composição de 15% BiF_3 , a qual foi depositada em uma navícula de cerca de 10 cm de grafite e aquecida a 500°C por 2h. Durante a síntese usou-se atmosfera dinâmica de argônio e ácido hidrofúorídrico (HF), para evitar a contaminação do material por oxigênio e umidade^[13, 14, 15, 16]. A maior massa, a diferença de geometria da navícula e o tempo do processo propiciaram uma mistura melhor do que no caso das amostras preparadas nos cadinhos do equipamento de análise térmica. Observou-se no difratograma desta amostra que uma maior proporção da fase mista (LiBiF_4) foi formada, entretanto, os componentes também continuaram presentes (Figura 23). O LiBiF_4 com a estrutura da scheelita descrita por Schultheiss *et al.* pode ter se formado como uma fase minoritária (~1%) e, portanto, foi também inserida na análise e evidenciada na figura. O LiBiF_4 de estrutura desconhecida, entretanto, aparece com uma presença

consideravelmente maior, como é possível ver pela discrepância entre os pontos experimentais e a curva ajustada em destaque na região entre 20- 36° ampliada na figura.

Figura 23: difratograma de raios X de uma amostra de 20% BiF_3 e a análise de Rietveld.

Um trecho do difratograma foi colocado em destaque na Figura 23 para demonstrar como o ajuste não representa todos os picos e intensidades observados.

Uma figura comparativa foi montada com os 4 conjuntos de dados experimentais (Figura 24). Um pico em cerca de 20° aparece pronunciado apenas no caso da amostra de 20% BiF_3 e é apontado na figura. O mesmo pode ser observado em outros trechos dos difratogramas, como por exemplo o que aparece em destaque na figura para melhor comparação. A amostra de 20% BiF_3 apresenta um perfil um pouco diferente das demais. Isto não é consequência da concentração, mas sim do modo de preparo da mesma.

Figura 24: difratogramas de raios X de amostras de 15, 20, 60 e 80 % BiF₃.

A estrutura cristalina do LiBiF₄ que foi observada neste trabalho ainda permanece indefinida e impossibilita que os difratogramas sejam inteiramente contemplados por meio das análises de Rietveld. Não obstante, as análises confirmam a dificuldade de homogeneizar as amostras e ainda indicam a formação de uma fase intermediária. Isto pode ser claramente observado na comparação das amostras de 15 e 20% de BiF₃, (concentrações bastante próximas), preparadas com diferentes metodologias.

Os parâmetros de ajuste das análises de Rietveld das composições 15, 60 e 85% BiF₃ são apresentadas na Tabela 2 o χ^2 reduzido é próximo de 1, demonstrando boa compatibilidade entre os dados experimentais e o ajuste. As quantidades de LiF e BiF₃ são diferentes daquelas inicialmente pesadas porque houve formação minoritária de uma terceira fase mista, o LiBiF₄ de estrutura desconhecida. Não obstante, a presença delas predomina, o que demonstra a tendência do LiF e do BiF₃ de não se misturarem. Pelo mesmo motivo os parâmetros do ajuste da amostra de 20% BiF₃ não foram apresentados, já que

a fase desconhecida foi formada em grande quantidade e, justamente por ser desconhecida, limitou a qualidade do ajuste. É importante lembrar que esta amostra em particular foi sintetizada de forma a propiciar a mistura dos componentes e formar a fase mista.

Tabela 2: dados da análise de Rietveld das composições 15, 60 e 85% BiF₃.

	15%BiF ₃ -85%LiF	60%BiF ₃ -40%LiF	85%BiF ₃ -15%LiF
LiF	94,0%	5,0%	1,5%
LiBiF₄ (Scheelita)	-----	-----	-----
BiF₃	6,0%	95,0%	98,5%
Rp	15,14%	13,70%	13,92%
Rwp	21,40%	19,80%	19,61%
χ^2 reduzido	1,6	1,4	1,3

Conclui-se que o composto LiBiF₄ existe, mesmo que a estrutura descrita na literatura^[8] não tenha sido formada.

Com base nos dados de análise térmica desenhou-se um diagrama de fases para o sistema LiF-BiF₃, o qual é dado na Figura 25. O diagrama proposto neste trabalho consiste, essencialmente, em um sistema peritético simples. O único composto intermediário LiBiF₄ tem fusão incongruente, decompondo-se em LiF. Interpreta-se o Pico III como a transformação peritética.

O Pico II corresponde à transição eutética. Embora esta transição se restringiria à faixa de composições entre 50% BiF₃ e 100% BiF₃, o Pico II foi observado em todas as composições investigadas. Explica-se esta discrepância pelo simples fato de que os ensaios foram realizados em condições de não equilíbrio. A segregação do LiF no topo do cadinho e BiF₃ no fundo implica em desvios composicionais. Por exemplo, uma mistura de 50% BiF₃ de composição que é aquecida até a fusão total e subsequentemente resfriada. No resfriamento, certa quantidade de LiF seria formada primeiro, e este sólido se deslocaria para o topo, essencialmente removendo-se da mistura; e o restante dela seria solidificada com composição bastante enriquecida em BiF₃, possivelmente além do ponto peritético. Em um aquecimento posterior, a mesma mistura sofreria a transformação eutética, embora sua composição total seja de 50% BiF₃ e a transição eutética não deveria ocorrer. Além disso, a formação do LiBiF₄ ocorre mediante a transição

peritética, um tipo de transição que comumente leva a condições de não equilíbrio porque depende da difusão em sólidos, que pode ser infinitamente lenta.

Supõe-se que o Pico I corresponda a uma transição eutética metaestável. Uma vez que, devido à condição de falta de equilíbrio, tanto LiF quanto BiF₃, estariam presentes em uma mesma amostra ao menos em pequenas quantidades, independente de sua composição, um eutético diretamente entre os dois componentes é formado.

Assim como havia sido suposto inicialmente, o diagrama do sistema LiF-BiF₃ é análogo ao do LiF-YF₃, o qual foi elucidado por Thoma *et al.*^[30]. A principal diferença reside na fase que é formada após a decomposição peritética; no caso do LiF-YF₃ é o YF₃, enquanto que no LiF-BiF₃ é o LiF. Isto não é incoerente, considerando-se que o ponto de fusão do YF₃ (1387°C) é maior do que o do LiF (842°C), enquanto que o BiF₃ funde a temperatura (655°C) menor do que o LiF.

Figura 25: Linhas sólidas: diagrama de fases do sistema LiF-BiF₃ calculado teoricamente com o software Factsage. Linhas pontilhadas: eutético metaestável resultante de formação incompleta do LiBiF₄ devido a segregação.

A Figura 25 na verdade deriva de uma avaliação termodinâmica do sistema LiF-BiF₃ realizada com o programa e banco de dados termodinâmicos Factsage^[37]. Esta avaliação foi realizada em cooperação do Dr. Klimm, no IKZ em Berlim. Dados para os componentes, LiF e BiF₃, puderam ser retirados diretamente da base de dados “Fact53”. Dados do LiBiF₄ foram inicialmente calculados com o módulo “Mixer” do *software*, usando-se a Regra de Neumann-Kopp, e posteriormente refinados até os seguintes valores: $\Delta H = -1514900$ J/mol, $S = 158.5$ J/mol K, $C_p = 166.173 - 0.01072 T$ (J/mol K). A energia livre de Gibbs da fase líquida foi avaliada usando-se um modelo polinomial do tipo Kohler/Toop, resultando em

$$G_{ex} = [x(1-x)(2922 - 12.77 T - 0.005 T^2)] + [x(1-x)^2(-1033 - 4.444 T - 0.01 T^2)] \quad (15)$$

Ela é negativa para todas as condições mostradas na Figura 25. (Dados em Jmol⁻¹ ou Jmol⁻¹ K⁻¹, respectivamente.)

A posição do eutético metastável foi estimada mediante a intersecção dos prolongamentos das linhas *liquidus* do LiF e do BiF₃, conforme mostrado na Figura 25 em linhas pontilhadas. A temperatura do eutético (380°C) na figura é maior do que o valor dos dados experimentais, isto é, do Pico I (315°C), mas é necessário lembrar que ela não foi considerada na avaliação termodinâmica, já que o eutético metaestável existe fora do equilíbrio. A real composição do ponto deste eutético metaestável é desconhecida, mas deve ocorrer na região rica em BiF₃.

As posições dos demais pontos invariantes, porém, são conhecidos: o ponto peritético tem a composição de 60% BiF₃ e o eutético 68% BiF₃.

5.3 – NaF-BiF₃

O sistema NaF-BiF₃ não apresentou o mesmo problema de inhomogeneidade persistente de amostras que o LiF-BiF₃, decerto em virtude da massa molar do NaF ser muito maior do que a do LiF. Desta forma, ao menos a parte rica em NaF do diagrama pôde ser investigada em condições de equilíbrio, sendo observados dois pontos invariantes que se estendem por toda essa faixa de composições (<50% BiF₃). O primeiro, doravante chamado de “Pico I”, tem *onset* em 434°C. O segundo, “Pico II”, tem *onset* em 450°C. Por inspeção visual de amostras aquecidas apenas até 438, 446 e 452°C, constatou-se que o Pico II corresponde à fusão das amostras, enquanto que o Pico I provavelmente consiste em uma transição de estado sólido, não havendo sinais de fusão abaixo de 450°C. Ambos os picos são pronunciados e, devido à proximidade entre seus *onsets*, aparecem sobrepostos em todas as curvas obtidas à razão de aquecimento de 10K/min, sendo necessários ensaios com razões de aquecimento mais baixas para resolvê-los. Por este motivo, nos ensaios com o sistema NaF-BiF₃ convencionou-se realizar um ou mais ciclos de aquecimento/resfriamento a 10K/min para homogeneização das amostras, seguidos de um outro ciclo a 2K/min para análise.

Na composição de 50% BiF₃ os picos I e II se degeneraram em um único pico bastante prolongado, de 455°C de *onset*. Aparentemente este pico não consiste em uma simples sobreposição de dois eventos uma vez que não foi possível desmembrá-lo em picos distintos, independente da razão de aquecimento.

Em composições acima de 50% BiF₃, entretanto, não se obteve resultados coerentes. Todas as amostras nesta faixa de composições tiveram o comportamento característico de, uma vez homogeneizadas, não apresentarem eventos térmicos significativos em quaisquer temperaturas, dentro da faixa de temperaturas investigada (<650°C na maioria dos casos, embora tenham sido feitas algumas tentativas até cerca de 800°C com composições perto de 60% BiF₃). Uma explicação tentativamente proposta seria a formação da fase I (Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x}), sendo possível que a fusão desta fase ocorra em temperaturas muito altas.

Estes resultados são listados de forma resumida na Tabela 3, e exemplificados na Figura 26. Nesta figura são apresentadas as curvas de aquecimento a 2K/min de três composições, 40, 50 e 60% BiF_3 . Os picos I e II são claramente visíveis na primeira curva. Na segunda curva observa-se o pico prolongado. Na terceira, nenhum pico apreciável aparece.

Tabela 3: Transições do sistema NaF- BiF_3 .

Temperatura	Composições	Comentário
996°C	0%	Fusão do NaF
414°C (invariante)	$0 < x < 50\% \text{ BiF}_3$	Pico I
450°C (invariante)	$0 < x < 50\% \text{ BiF}_3$	Pico II
455°C	$x = 50\% \text{ BiF}_3$	Pico prolongado
655°C	100% BiF_3	Fusão do BiF_3

Figura 26: Curvas DTA de três composições; 40 (vermelho), 50 (verde) e 60% BiF_3 (azul).

Ao contrário do sistema LiF-BiF₃, foi possível encontrar na literatura um diagrama de fases parcial do sistema NaF-BiF₃ desenvolvido por Novikova *et al*^[19], mediante o qual foi possível analisar os resultados supracitados com base em um diagrama pré-existente (dado na Figura 7). Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são consideravelmente compatíveis com os de Novikova *et al.* e a comparação entre os dois auxiliou na sua interpretação. Conclusões distintas às de Novikova *et al.*, porém, foram alcançadas acerca do lado rico em NaF do sistema. Dois pontos invariantes foram observados em ambos os trabalhos, mas propõe-se que elas tenham naturezas diferentes: o ponto de temperatura menor (Pico I) corresponde à decomposição do NaBiF₄ mediante uma transição peritectóide (ao invés de peritética), por se tratar de uma transição de estado sólido de alto calor; o ponto de temperatura maior (Pico II), por outro lado, consiste em um eutético entre NaF e I, ao invés de NaF e NaBiF₄. Observa-se que o Pico II se estende por toda a faixa de composições à esquerda do NaBiF₄, o que é incompatível com o diagrama da Figura 5, uma vez que o ponto invariante de maior temperatura se encerra perto de 25% BiF₃.

O prolongamento de picos de fusão é algo característico de soluções sólidas em função da variabilidade composicional deste tipo de fase, que permite a sua solidificação em inúmeros cristalites de composições distintas, sendo que cada um apresenta temperatura de fusão um pouco diferente dos demais. Por este motivo, concluiu-se que a explicação do pico prolongado nos ensaios térmicos com amostras de 50% BiF₃ reside na fusão de um composto deste tipo, presumivelmente a fase I identificada por Novikova *et al.* e por Chartier *et al*^[20].

É possível afirmar muito pouco sobre o lado rico em BiF₃ do sistema binário. Nem os resultados deste trabalho nem o diagrama da literatura dão respostas conclusivas acerca dos equilíbrios de fase nesta região. Em virtude dos dados minuciosos de difração de raios X de Novikova *et al.* é factível aceitar a existência de uma fase I de composição variável. Supõe-se, portanto, que os autores da literatura estejam essencialmente corretos em sua interpretação nesta parte do diagrama.

Uma versão alterada do diagrama do sistema NaF-BiF₃ é dada na Figura 27; esta versão incorpora os dados experimentais levantados neste trabalho e

as conclusões distintas que se alcançou sobre os equilíbrios de fase do sistema.

Figura 27: Diagrama de fases parcial do sistema NaF-BiF₃ obtido neste trabalho.

Experimentos de cristalização e de difração de raios X com composições de 20, 40, 60 e 80% BiF₃ foram realizados (Figura 27). Os padrões de difração resultantes foram comparados com padrões do banco de dados ICSD [28] ou com padrões construídos com base nas estruturas descritas por Chartier *et al.*^[20].

Contudo nenhuma das fases mistas testadas via método de Rietveld é compatível com os padrões experimentais obtidos nas diferentes concentrações. Surpreendentemente, a fase hexagonal (NaBiF₄) e a solução sólida de estrutura cúbica descritas por Novikova *et al.*^[19] e por Chartier *et al.*^[20] não foram observadas em nenhuma das amostras. O componente NaF é a fase majoritária no difratograma de 20% BiF₃. Ele é pouco evidente na amostra de 40% BiF₃, porém isto não é incompatível com a composição próxima a 50%

e com o fato de que as fases contendo o elemento Bi tentem a apresentar maior intensidade em função de sua massa atômica grande. Nos quatro padrões de difração são observados picos que não puderam ser indexados com base nas fases conhecidas e possivelmente refletem duas fases distintas e ainda desconhecidas; todavia, é impossível de se afirmar com certeza o número de fases presente, porém mudanças das intensidades relativas dos vários picos com a variação de composições sugere que existam duas fases. O BiF_3 predomina no padrão de difração da amostra de 80% BiF_3 , o que também é compatível com sua composição.

Figura 27: difratogramas experimentais das amostras de 20, 40, 60 e 80% BiF_3 , comparadas entre si.

É relevante mencionar que as amostra foram preparadas de formas distintas. Enquanto a de 40 e a de 60% BiF_3 tenham sido fundidas em pequenas quantidades (250 mg) no forno do equipamento de análise térmica; a de 20 e a de 80% BiF_3 foram preparadas em navículas de grafite com massas

maiores (2,5 g) sob atmosfera dinâmica de Ar e HF. Mesmo sob diferentes metodologias, não foi possível obter resultados semelhantes aos da literatura; observa-se também nos casos das composições de 60 e 80% BiF₃ uma certa similaridade no padrão de difração.

Para explicar a discrepância entre as estruturas dadas na literatura e aquelas que geraram os padrões de difração da Figura 27, consideramos algumas hipóteses. A primeira seria que as fases desconhecidas observadas experimentalmente correspondam a variações da fase intermediária NaBiF₄ e da solução sólida “I”. Uma segunda possibilidade seria a existência de polimorfismo das fases conforme suposto também no sistema LiBiF₄. É fato, contudo, que houve formação de fases cristalinas mistas de NaF e BiF₃. Não obstante, o motivo pelo qual estas fases se formaram de forma diferente dos estudos de Novikova *et al.* [19] e por Chartier *et al.* [20] é desconhecido.

Outra hipótese bastante razoável consistiria na presença de traços de oxigênio incorporados aos materiais dos autores da literatura, levando à cristalização distinta daquela realizada neste trabalho, no qual se controlou minuciosamente a pureza dos materiais e a sua contaminação enquanto aquecidos. Embora a contaminação por oxigênio em nossas amostras fosse muito pouco provável, na análise de Rietveld realizada, em vista da não identificação das fases possíveis de fluoretos, foram testadas também algumas fases óxidas, sem resultados positivos.

A identificação das estruturas das fases formadas neste trabalho constituiria em um estudo complexo de cristalografia e, portanto, está fora do escopo deste trabalho.

6 – Conclusões

Em razão dos poucos trabalhos encontrados na literatura sobre equilíbrios de fase em sistemas binários ou ternários contendo BiF_3 e outros fluoretos e, do potencial de compostos ternários do tipo LiBiF_4 e NaBiF_4 na busca de novos e mais eficientes materiais cintiladores, foram estudados neste trabalho as relações de fases nos sistemas NaF-BiF_3 e o LiF-BiF_3 .

Primeiramente, desenvolveu-se uma metodologia detalhada para a realização de ensaios térmicos com amostras dos sistemas LiF-BiF_3 e NaF-BiF_3 que não são triviais, considerando-se a alta pressão de vapor do BiF_3 em altas temperaturas, a higroscopicidade do BiF_3 e do NaF , e a agressividade do BiF_3 aquecido em presença de umidade. Uma vez que as dificuldades vão além daquelas inerentes ao estudo térmico de fluoretos em geral, o estabelecimento desta metodologia é relevante para o tópico de análise térmica e constitui informação valiosa e inédita para a síntese e processamento em altas temperaturas de materiais pertencentes a estes sistemas.

Foi possível chegar a um entendimento abrangente das relações de fase no sistema LiF-BiF_3 , sendo que um diagrama completo foi elaborado a partir de dados experimentais de análise térmica e avaliação termodinâmica teórica a partir do uso do *software* de simulação *Factsage* para estudo de diagramas de fases. Conforme era pressuposto, o diagrama investigado neste estudo apresenta certas semelhanças com o diagrama de fases do sistema LiF-YF_3 , ainda que, em nosso estudo, o composto interno LiBiF_4 não tenha apresentado estrutura do tipo Scheelita, como o LiYF_4 .

Os resultados experimentais de difração de raios x no sistema LiF-BiF_3 , não foram conclusivos, pois não foi possível a identificação completa das fases formadas. Os principais fatores para os resultados observados foram: o problema de homogeneização das amostras e a possível existência de polimorfismo do composto LiBiF_4 . Graves problemas de homogeneidade de amostras foram detectados nos estudos de análise térmica, sendo

normalmente necessário trabalhar em situações fora do equilíbrio termodinâmico. Este fenômeno parece intrinsecamente ligado à grande disparidade de massas atômicas entre o Li e o Bi; ainda, a ocorrência de uma transformação peritética no sistema possivelmente agrava este problema.

A não obtenção da fase *scheelita* reportada por Schultheiss e colaboradores, para o composto LiBiF_4 , não invalida a existência da fase intermediária (ainda não identificada cristalograficamente) detectada em nosso trabalho. Acreditamos que estudos futuros de crescimento de cristais de LiBiF_4 a partir de métodos que não utilizem semente para induzir uma cristalização preferencial (como por exemplo, os processos de Fusão zonal ou Bridgman), poderão confirmar a ocorrência de polimorfismo no LiBiF_4 . Como já observado em outros processos de crescimento a utilização de sementes orientadas (como no processo Czochralski utilizado por Schultheiss e colaboradores) pode induzir a cristalização preferencial de uma fase em casos de polimorfismo.

O avanço na investigação do sistema NaF-BiF_3 foi menor do que a obtida para o sistema LiF-BiF_3 , contudo, as relações de fase na região rica em NaF foram esclarecidas. Foi proposta uma interpretação diferente da existente na literatura quanto à natureza de dois pontos invariantes do sistema e concluiu-se que a fase NaBiF_4 não se decompõe mediante uma transição peritética, conforme descrito no diagrama da literatura, mas decompõe-se por meio de uma transição peritectóide. Uma vez que esta transição ocorre totalmente no estado sólido, a reinterpretação do diagrama é de grande relevância para estudos que envolvam a síntese e o crescimento do composto NaBiF_4 .

Não foi possível chegar a uma interpretação clara sobre o lado rico em BiF_3 do sistema NaF-BiF_3 . As fases desconhecidas observadas na difração de raios X podem corresponder a variações da fase intermediária NaBiF_4 e da solução sólida "I" ou ainda ter-se também neste sistema binário a existência de fases polimórficas. Também, em se tratando de fluoretos, o efeito de contaminação espúria das amostras sintetizadas é sempre um ponto de ampla discussão entre autores com resultados distintos. Contudo, a partir de nossas investigações podemos afirmar que houve a formação de fases cristalinas

mistas de NaF e BiF_3 cujas estruturas não corresponderam às dadas na literatura evidenciando a existência ainda de lacunas importantes para o entendimento do equilíbrio de fase deste sistema binário, os quais devem ser alvo de um estudo mais detalhado no futuro.

Uma análise dos sistemas NaF- BiF_3 e o LiF- BiF_3 nos permite inferir que o crescimento de monocristais de LiBiF_4 a partir da fusão é viável e menos complexo do que o relatado por Schultheiss que não dispunha do diagrama de fases deste sistema, nem experiência complementar sobre o comportamento do BiF_3 em altas temperaturas. O crescimento pode ser efetuado partindo-se de material pré-sintetizado (com composição rica em BiF_3), longamente homogeneizado, fundido em cadinhos de grafite e sob atmosfera controlada parcialmente fluorinante. É também preferencial o uso de um sistema resistivo, com resistências e *afterheaters* também em grafite, do que um sistema indutivo, a fim de evitar qualquer reação/contaminação de componentes do forno com o bismuto. Quanto ao NaBiF_4 , o processo de crescimento a partir da fusão observa-se não viável em vista da transição peritectóide.

7 – Referências Bibliográficas

- [1] KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 2nd Ed. Singapore: John Riley & Sons, 1989.
- [2] PRICE, W. J., **Nuclear Radiation Detection**. 2nd Ed. New York, N.Y.: Mc-Graw-Hill Book Company, 1964
- [3] C.W .E. van Eijk. Inorganic scintillator development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 460, p. 1, 2001.
- [4] WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, 100 (2002) 35–45.
- [5] NOVOTNY, R. Inorganic scintillators—a basic material for instrumentation in physics. **Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.**, v. 537, p. 1, 2005.
- [6] NIKL, M., YOSHIKAWA, A., VEDDAC, A., FUKUDA, T. Development of novel scintillator crystals. **J. Cryst. Growth**, v. 292, p. 416, 2006.
- [7] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Leeds, UK: Butterworth&Heinemann, 1998.
- [8] SCHULTHEISS, E., SCHARMANN, A., SCHWABE, D. SINGLE CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURE ANALYSIS OF BiLiF₄. **J. Cryst. Growth**, v. 80, p. 261, 1987.
- [9] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides. **Acta Cryst.** v. 32, p. 751, 1976.
- [10] WOJTOWICZ, A. J. Rare-earth-activated wide bandgap materials for scintillators. **Nucl. Instrum. Methods A**, v. 486, p. 201, 2002.
- [11] BIROWOSUTO, M. D., DORENBOS, P. Novel γ - and X-ray scintillator research: on the emission wavelength, light yield and time response of Ce³⁺ doped halide scintillators. **Phys. Status Solidi A**, v. 206, p. 9, 2009.

- [12] MAO, R. ZHANG, L., ZHU, R. Y. Optical and Scintillation Properties of Inorganic Scintillators in High Energy Physics. **IEEE Trans. Nucl. Sci.**, v. 55, p. 2425, 2008.
- [13] HAGENMULLER, P. **Inorganic Solid Fluorides**. Chemistry and Physics. New York, N.Y.: Academic Press Inc., 1985.
- [14] GUGGENHEIM, H. Growth of Highly Perfect Fluoride Single Crystals for Optical Masers. **J. App. Phys.**, v. 34, p. 2482, 1963.
- [15] NAKAMURA, G. H. N. **Análise Térmica e Equilíbrios de Fase no Sistema BaF₂ - YF₃**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [16] NAKAMURA, G. H. G., BALDOCHI, S. L., MAZZOCHI, V. L., PARENTE, C. B. R., VALÉRIO, M. E. G., KLIMM, D. Problems in the thermal investigation of the BaF₂ - YF₃ system. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 95, p. 43, 2008.
- [17] CUBICCIOTTI, D. Thermodynamic Properties of Bismuth Trifluoride. **J. Electrochem. Soc.**, v. 115, p. 1138, 1968.
- [18] ALDRED, A. T., PRATT, J. N. Vapor Pressure of Liquid Bismuth. **J. Chem. Phys.**, v. 38, p. 1085, 1963.
- [19] NOVIKOVA, E. N., FEDOROV, P. P., ZAMANSKAYA, A. Yu., SCHIROKOV, Yu. V., STEPINA, S. B., FEDOROV, P. I., PROKOPETS, V. E., SOBOLEV, B. P. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 26, p. 774, 1981.
- [20] RHINES, F. N. **Phase Diagrams in Metallurgy. Their Development and Applications**. New York, NY: McGraw-Hill Book Company, 1956
- [21] Clifton, G. B., Subhash, H. R. **Introduction to Phase Equilibria in Ceramics**. Columbus OH.: The American Ceramic Society, Inc., 1997.
- [22] DARNELL, A. J., MCOLLUM, W. A., Phase Diagrams of the Bismuth Trihalides at High Pressure. **The J. of Phys. Chem.**, v. 72, p 1327, 1968.

- [23] O. GREIS, M. MARTINEZ-RIPOLL, Darstellung, Temperaturverhalten und Kristallstruktur von BiF_3 , **Z. Anorg. Allg. Chem.** 436 (1977) 105-112.
- [24] THOMA, R. E., INSLEY, H., HEBERT, G. M. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems. **Inorg. Chem.**, v. 5, p. 1222, 1966.
- [25] BALDOCHI, S. L., MORATO, S. P. **Fluoride Crystals Growth in:** BUSCHOW, K. H. J., CAHN, R. W., FLEMINGS, M. C., ILSCHNER, B., KRAMER, E. J., MAHAJAN, S., VEYSSIÈRE, A. P. (Eds.). Encyclopedia of materials: science and technology. New York, N.Y.: Elsevier, Amsterdam, p. 3200, 2001.
- [26] WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, F. L.: CRC Press, 1989.
- [27] THOMA, R. E., Brunton, G. D., Penneman, R. A., Keenan, T. K. Equilibrium Relations and Crystal Structure of Lithium Fluorolanthanate Phases. **Inorg. Chem.**, v. 9, p. 1096, 1970.
- [28] **ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE:** Base de dados. Disponível em <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.
- [29] DOE, R. E., PERSSON, K. A., HAUTIER, G., CEDER, G. First Principles Study of the Li-Bi-F Phase Diagram and Bismuth Fluoride Conversion Reactions with Lithium. **Electrochem. Solid-State Let.**, v. 12 p.125, 2009.
- [30] THOMA, R. E.; INSLEY, H.; WEAVER, C. F., FRIEDMAN, H. A., HARRIS, L. A., YAKEL Jr., H. A. PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM LiF-YF_3 . **J. Phys. Chem.**, v. 65, p. 1096, 1961.
- [31] POPESCU, A. M., CONSTANTIN, V., BIRJEGA, R. NaF-LnF_3 binary systems and their complexes in molten state. **REVISTA DE CHIMIE**, v. 51, p. 428, 2000.
- [31] CHARTIER, C., GRANNEC, J., REAU, J.M., PORTIER, J., HAGENMULLER, P. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ ANIONIQUE DES PHASES DU SYSTÈME NaF-BiF_3 . **Mat. Res. Bull.**, V. 16, p. 1159, 1981.

- [32] WUNDERLICH, B. ***Thermal Analysis***. Boston, MA: Academic Press Inc., 1990.
- [33] POPE, M. I., JUDD, M. D. ***Differential Thermal Analysis***. London, U.K.: Heyden & Son Ltd., 1980.
- [34] HÖHNE, G. W. H., W. HEMMINGER, W., FLAMMERSHEIM, H. J. ***Differential Scanning Calorimetry***. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [35] CULLITY, B. D., DENNIS, B. ***Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Ed.*** U.S.: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [36] YOUNG, R. A. ***The Rietveld Method***. New York, N.Y.: Oxford University Press, 2002.
- [37] FACTSAGE, [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php]
- [38] REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. ***Ind. Eng. Chem.***, v.40, p. 345-348, 1948.
- [39] PELTON, A. D. ***Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials***, in *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH, vol. 5, cap. 1.
- [40] MORATO, S. P., COURROL, L. C., GOMES, L., KALINOV, V., $\text{Me}^{2+}\text{-OH}^-$ Complex Control in Lithium Fluoride, ***Phys. Stat. Sol. (b)*** 163 (1991), K61-K64.
- [41] F. HUND, R. FRICKE, Der Kristallbau von $\alpha\text{-BiF}_3$, ***Z. Anorg. Chem.*** 259 (1949) 198-204.
- [42] GTT Technologies, Kaiserstr. 100, 52134 Herzogenrath, Germany, **FactSage 6.2**, <http://www.factsage.com> (2010).
- [43] YASHIMA, M., ISHIMURA, D., OHYOYAMA, K., Temperature dependence of lattice parameters and anisotropic thermal expansion of bismuth oxide, ***J. Am. Ceram. Soc.*** 88 (2005) 2332-2335.

[44] GRZECHNICK, A., SYASSEN, K., LOA, I., HANFLAND, M., GESLAND, J. Y., Scheelite to fergusonite phase transition in YLiF_4 at high pressures, **Phys. Rev. B** 65 (2002) 104102.

[45] GRZECHNICK, A., FRIESE, K., DMITRIEV, V., WEBER, H. P., GESLAND, J. Y., CRICHTON, W. A., Pressure-induced tricritical phase transition from the scheelite structure to the fergusonite structure in LiLuF_4 , **J. Phys-Condensed Matter** 17 (2005) 763-770.

Apêndice:

Produção Científica

Artigo publicado:

Nakamura, G. H. G., Baldochi, S. L., Klimm, D. Thermal analysis and phase diagram of the LiF-BiF₃ system. ***Thermochimica Acta***, v. 551, p. 131-135, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.005>