Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Autarquia associada à Universidade São Paulo

**OBTENÇÃO DE VIDROS FOSFATOS CONTENDO
FERRO POR MEIO DO AQUECIMENTO EM FORNOS DE
MICROONDAS**

FÁBIO JESUS MOREIRA DE ALMEIDA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientador:
Dr. José Roberto Martinelli

**SÃO PAULO
2006**

DEDICATÓRIA

Este trabalho é para todos aqueles
que me apoiaram e que sabem que rir
é o melhor remédio para qualquer mal.

À minha família, amigos e namorada.

À todos os ícones do mundo
que me fizeram vir atrás das
ciências exatas, onde quase
tudo se explica num mundo ideal

À Von Laue, prêmio Nobel de 1914, pela frase:
“Sabe-se muito pouco, quando se sabe só o indispensável.”

À Sir. Isaac Newton, por nos permitir compreender
Quanto o cálculo é importante num mundo de cegos.

À Física e Matemática.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Roberto Martinelli, meus sinceros agradecimentos quanto à orientação, paciência, idéias, amizade e liberdade para trabalhar, sem as quais esse trabalho não poderia ser realizado.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, pela oportunidade de desenvolvimento do presente trabalho.

À Doutora Carmen Silvia de Moya Partiti, pela orientação, profissionalismo, e dedicação ao longo do trabalho.

Aos colegas do grupo de estudos LAVICOM, Dr. Frank Sene, Heveline, Anelisa, Luciana, Eraldo, Thais, Ademilson, Rambo e Zé Mário, pelo apoio e troca de experiências.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima e ao técnico René Ramos de Oliveira pelas análises de Difractometria de Raios-X, ao técnico Reinaldo Aparecido da Costa (Centro de Combustíveis Nucleares) pelas análises térmicas diferenciais, a Renato Cohen e Fábio de Oliveira Jorge (IFUSP) pela ajuda na espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. Walter M. Pontuschka e Dr. Luiz Filipe C. Lima pelas explicações e suporte quando preciso.

Aos amigos e pesquisadores do IPEN, Alexandre Fusco, Gustavo, Iara, e ao técnico Waldir C. Lima, pela compreensão, carinho e paciência nos momentos necessários.

À Mônica pelo constante apoio e confiança.

A Dra. Terezinha Masson por tudo que fez por mim.

Ao Dr. Ki Bong Lee, pelo apoio, paciência e pela oportunidade que me deu.

Aos colegas professores pelo incentivo.

À minha mãe e aos meus familiares pelo suporte e amor.

Ao Sr. Luis Plagil pelas discussões e a Sra Odete Plagil pelo apoio

Aos meus amigos Murilo Mantovani, Igor Gomes e Felipe Meca, pela colaboração.

Aos amigos do Instituto de Física – USP.

Ao meu primo André pela apresentação.

Aos meus alunos pelo apoio e reconhecimento. A todos que colaboraram direta ou indiretamente para realização do trabalho.

OBTENÇÃO DE VIDROS FOSFATOS CONTENDO FERRO POR MEIO DO AQUECIMENTO EM FORNOS DE MICROONDAS

Fábio Jesus Moreira de Almeida

RESUMO

Vidros fosfatos são investigados desde a década de 50, sendo obtidos a partir da fusão de compostos inorgânicos em temperaturas relativamente baixas (1000-1200°C), apresentando baixas temperaturas de transição vítrea. No entanto, estes vidros são sensíveis a ambientes com altas umidades relativas, mostrando certa fragilidade em relação à durabilidade química.

Vidros fosfatos de ferro foram obtidos previamente a partir da fusão de precursores inorgânicos apropriados, tanto em fornos de indução, como em fornos elétricos convencionais. A presença de ferro promove o aumento da durabilidade química, suficiente para possibilitar o uso destes materiais como meio imobilizador de rejeitos radioativos ou como fibras de resistência mecânica, adequadas para aplicações específicas.

O uso de microondas tem sido investigado exhaustivamente, pois possibilita um aquecimento rápido e homogêneo dos materiais. A radiação de microondas interage diretamente com dipolos e íons presentes na estrutura do material promovendo o seu aquecimento.

Vidros fosfatos contendo nióbio também já foram produzidos por meio do aquecimento de precursores em fornos de microondas. Outros vidros contendo ferro em sua estrutura foram produzidos por fornos convencionais e tiveram suas estruturas analisadas. Mas mesmo assim, ainda não foi reportada síntese de vidros fosfatos com ferro a partir da fusão de precursores em fornos de microondas.

Neste trabalho, misturas de fosfato de amônia dibásico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e magnetita (Fe_3O_4) ou $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e ferrita (Fe_2O_3) foram expostas às microondas, com radiação eletromagnética de 2,45 GHz. Propõe-se que a absorção desta radiação pelo material à temperatura ambiente cause o aquecimento até a completa fusão e homogeneização do material.

Os vidros fosfatos de ferro obtidos foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer, Difratometria de raios X e Análise térmica diferencial. Uma comparação é realizada com vidros obtidos por meio da fusão em fornos elétricos.

CHARACTERIZATION OF IRON PHOSPHATE GLASSES PREPARED BY MICROWAVE HEATING

Fábio Jesus Moreira de Almeida

ABSTRACT

Phosphate glasses have been investigated since the fifties, because they are relatively easy to prepare, have low melting temperatures (1000°C – 1200°C), and low glass transition. However, these glasses were very sensitive to humidity, showing a very low chemical durability.

Iron phosphate glasses have been prepared by melting inorganic precursors in conventional electric furnaces and induction furnaces. By adding iron, phosphate glasses became chemical resistant and were thought to be used as nuclear waste forms or mechanical resistance fibers.

The use of microwaves has been investigated because it makes possible a fast and homogeneous heating of the materials. Microwave promotes the self-heating of the material by the interaction of the external electromagnetic field with the molecules and ions of the material.

Niobium phosphate glasses was also produced already through the heating of precursors in microwave ovens. Other glasses containing iron in their structure was produced by conventional furnaces and they had their structures analyzed. But even so, it was not still published synthesis of iron phosphate glasses starting from the melting of precursors materials in microwave ovens.

In the present work mixtures of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and Fe_3O_4 or $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and Fe_2O_3 were exposed to microwave energy with electromagnetic waves of 2,45 GHz. It was proposed that the absorption of this radiation for the material causes the heating from room temperature to melting temperature.

The obtained iron phosphate glasses was analyzed by X-ray diffraction, Mossbauer spectroscopy, and Differential Thermal Analysis. Iron phosphate glasses were also produced in electrical furnaces for comparison.

ÍNDICE

1 – Introdução

1.1 Proposta do trabalho	01
1.2 História	01
1.3 Vidros	02
1.4 Formação dos vidros	05
1.5 Estrutura dos vidros fosfatos	07
1.6 Propriedades e aplicações dos vidros fosfatos	09
1.7 Obtenção de vidros	10
1.8 Obtenção de vidros utilizando microondas	10
1.9 Por quê obter vidros fosfatos no aquecimento por microondas	12

2 – Objetivos

Objetivo	15
----------	----

3 – Materiais e Métodos

3.1 Síntese de vidros	16
3.2 Fusão em forno de microondas	16
3.3 Fusão em forno elétrico	17
3.4 Composições selecionadas	17
3.5 Caracterização por difração de raios X	18
3.6 Caracterização por análise térmica diferencial	18
3.7 Espectroscopia Mössbauer	18

4 – Resultados e Discussões

4.1 Difractometria de raios X	21
4.2 Análises térmicas diferenciais	21
4.3 Espectroscopia Mössbauer	38

5 – Conclusões

Conclusões	55
------------	----

Referências Bibliográficas	56
----------------------------	----

1. Introdução

1.1 Proposta do trabalho

Vidros são materiais importantes, com diversas aplicações em várias áreas. Entretanto, existem vidros que não são produzidos em escala industrial. São vidros especiais empregados em aplicações tecnológicas específicas, como é o caso do vidro fosfato contendo ferro em sua composição. Algumas aplicações tecnológicas desses vidros são na forma de fibras com resistência mecânica. Outra importante aplicação é a utilização dos vidros como imobilizadores de rejeitos radioativos.

Ainda não foi reportada na literatura a obtenção de vidros fosfatos de ferro produzidos em fornos de microondas, pois, até então, os vidros fosfatos de ferro foram produzidos apenas em fornos elétricos.

A principal motivação deste trabalho foi produzir este tipo de vidro utilizando o aquecimento em fornos de microondas, tendo como fundamentos os seguintes aspectos:

- 1) Atingir a fusão das matérias-primas a partir do aquecimento provocado pela radiação de microondas, sem a necessidade de um pré-aquecimento ou uso de um elemento suscepter externo.
- 2) Rapidez no processo e aquecimento homogêneo e conseqüente economia energética.
- 3) Menor interação com o meio de contenção, evitando possíveis contaminações.

1.2 História

O vidro é uma das descobertas mais surpreendentes do homem e sua história é cheia de mistérios. Embora os historiadores não disponham de dados precisos sobre sua origem, foram descobertos objetos de vidros nas necrópoles egípcias, por isso, acredita-se que o vidro já era conhecido há pelo menos 4.000 anos aC.

Alguns historiadores apontam os navegadores fenícios como os precursores da indústria do vidro. A origem teria sido casual: ao preparar uma fogueira numa praia da Síria para aquecer suas refeições, os fenícios improvisaram fogões usando blocos de nitrato de sódio. Passado algum tempo, notaram que do fogo escorria uma substância brilhante que se solidificava imediatamente. O nitrato de sódio fundia-se juntamente com a areia da praia devido ao calor do fogo. O líquido transparente fundido resfriou-se a uma certa distância do fogo, adquirindo um aspecto sólido. Estaria, então, descoberto o vidro

que, com sua funcionalidade e múltiplas aplicações, passaria definitivamente a fazer parte do cotidiano de todos nós [1].

Durante o Império Romano houve um grande desenvolvimento dessa atividade, produzindo-se fornos capazes de atingir temperaturas suficientes a ponto de fundir matérias-primas diversas, e teve seu apogeu ainda no Império Romano, em Veneza. Após incêndios provocados pelos fornos de vidro da época, a indústria de vidros foi transferida para Murano, ilha próxima de Veneza. As vidrarias de Murano produziam vidros em diversas cores, um marco da história do vidro, e a fama de seus vidros e espelhos perduram até hoje [2].

A região onde hoje é a França, já fabricava o vidro desde a época dos romanos. Porém, só no final do século XVIII foi que a indústria prosperou e alcançou um “grau de perfeição notável”. Em meados desse século, o rei francês Luís XIV reuniu alguns mestres vidreiros e montou a Companhia de Saint-Gobain, uma das mais antigas empresas do mundo. A indústria de vidro baseada na produção em massa, nasceu da Revolução Industrial, em particular na indústria automotiva do século XX.

No início do século XX, “três poderosos” centros de produção de vidro emergiram e permaneceram os mais importantes centros do ocidente: a França, berço de muitas técnicas originais, a Inglaterra, berço da Revolução Industrial, e a Bélgica, o berço de Fourcault, um importante vidreiro com técnicas refinadas para a época [3].

Embora a moderna fabricação de vidros seja uma criação européia, a indústria americana emergiu. Ao mesmo tempo em que Fourcault aperfeiçoava seu processo de fabricação, um avanço paralelo acontecia na América, expandindo a indústria americana. Por volta de 1940, a estrutura da indústria primária do vidro no mundo ocidental estava estabelecida com nações envolvidas, cada uma dominada por um pequeno número de fabricantes, todos relacionados e separados por uma rede de patentes e interdependências [3].

1.3 Vidros

É conveniente apresentar algumas definições de termos relacionados a materiais vítreos para um melhor entendimento: “Vidros são materiais de estrutura desordenada que apresentam o fenômeno de transição vítrea”. A transição vítrea (T_g) é um fenômeno típico de alguns líquidos que, quando resfriados gradualmente a partir de sua temperatura na fase líquida, não se cristalizam e apresentam acentuado aumento de viscosidade, até que, numa determinada faixa de temperatura, passam a se comportar mecanicamente como sólidos, isto é, os átomos e as moléculas não apresentam

mobilidade translacional [4]. Esse comportamento é reversível e, portanto, o inverso é observado no aquecimento dos vidros. Há materiais vítreos, que satisfazem a definição dada anteriormente, em todas as classes de ligações químicas (iônicas, covalentes, metálicas, Van der Waals, pontes de hidrogênio, mistas, etc.), entretanto, a denominação vidro, é associada aos materiais inorgânicos, não metálicos, geralmente constituída por óxidos [4], mas podendo também ser obtido pela combinação de calcogenetos e fluoretos.

Outras definições também são encontradas: o vidro é inorgânico, homogêneo e amorfo, obtido por meio do resfriamento de uma massa em fusão, os quais apresentam o fenômeno de relaxação estrutural atômica à curta distância [5]. Os materiais amorfos, quando aquecidos, cristalizam-se antes de amolecer e não apresentam a transição vítrea [6].

A Figura 1 mostra um esquema bidimensional de uma estrutura ordenada em um cristal (A) e outra amorfa como um vidro (B) [7].

Figura 1: O esquema mostra uma analogia bidimensional segundo Zachariasen, para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular repetida de um cristal e (b) a rede caótica de um vidro de mesma composição.

Para a formação de vidros por fusão de seus precursores é necessário que um líquido seja resfriado até o estado sólido, sem cristalizar-se. Durante este resfriamento, ocorre a passagem pela T_g , onde o líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações de suas propriedades físicas e termodinâmicas [8].

A Figura 2 exibe a variação do calor específico de um material vítreo e de um material cristalino, de mesma composição, em função da temperatura.

Figura 2: Calor específico de um material em função da temperatura, onde T_f é o ponto de fusão do cristal, **D** representa a região do líquido fundido, **Tg** a temperatura de transição, **B** ($T_b - T_a$) intervalo de transição, **C** resfriamento metaestável do líquido fundido para a formação do vidro, e **A** dados correspondente ao sólido cristalino [9, 10].

Outra técnica importante na caracterização do vidro é a difratometria de raios-X, pois com ela, consegue-se diferenciar o sólido cristalino de um material amorfo. Essa técnica consiste na incidência de um feixe de raios-X na amostra sob análise. Quando a amostra é um material cristalino, existe uma rede de difração, devido à periodicidade estrutural dos átomos ou moléculas, pois as distâncias interatômicas são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X. O difratograma apresenta picos de difração relacionados aos planos de fases cristalinas presentes. Quando o material for uma estrutura amorfa, a ausência de periodicidade faz com que o difratograma apresente apenas halos, com a ausência de picos [9,10].

A Figura 3 mostra, respectivamente, os difratogramas de um cristal, de um líquido, e de um vidro.

Figura 3: Difrátogramas de materiais de mesma composição, na fase cristalina, líquida e vítrea, com intensidade relativa x ângulo de 2θ [9,10].

Existem muitas outras técnicas importantes para a caracterização de vidros, mas que não serão abordadas no presente trabalho.

Do ponto de vista termodinâmico, sabe-se que os vidros possuem configurações de equilíbrio metaestável com energia livre de Gibbs menor que a dos líquidos e maior que a de um cristal de mesma composição. Sendo assim, todo vidro tende à estabilidade.

1.4 Formação dos vidros

A primeira idéia para interpretar o fenômeno da vitrificação foi proposta por Goldschmidt em 1929 [10]. De acordo com seu critério, a relação entre o raio do ânion e do cátion deve ser um valor compreendido entre 0,2 e 0,4 que é um intervalo correspondente às coordenações triangulares e tetraédricas.

Um segundo critério foi proposto por Plumat [11], que se baseou nesta mesma relação, mas considerando também a razão entre as valências desses íons. Este critério permite classificar simultaneamente óxidos, halogênios, sulfatos, etc.

Em 1934, Zachariasen estabeleceu algumas regras empíricas para explicar as estruturas dos vidros óxidos [7]. Segundo estas regras, para que se forme um vidro, é necessário que:

- a) O número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno.
- b) Cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions.
- c) As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces.
- d) Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

As três primeiras condições permitem que sejam formadas redes livres de orientações e a quarta condição assegura que essa rede possa se estender tridimensionalmente.

De acordo com essas considerações, Zachariasen classificou como óxidos formadores de vidros B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_3 , e Al_2O_3 . Considerando a relação cátion-oxigênio, os óxidos de fórmula M_2O e MO , onde "M" representa o metal modificador, contrariam as regras de Zachariasen. Os óxidos M_2O_3 formariam vidros, se a distribuição ou configuração dos átomos de oxigênio formassem triângulos em torno de cada átomo metálico. Para que M_2O e MO formem vidros é necessário que os átomos de oxigênio ocupem posições nos vértices de tetraedros, em torno de cada átomo M para viabilizar a formação da rede vítrea.

Outras teorias também foram propostas para explicar a formação de vidros. Hägg [12], em 1935, considerou que não há necessidade de um número de coordenação específico para o cátion formador de vidros, mas que também devem conter complexos aniônicos irregulares.

Nenhuma das teorias acima, brevemente descritas, abrange de forma satisfatória todos os formadores de vidros. No entanto, existem alguns óxidos que são clássicos formadores de estruturas vítreas (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 e GeO_2), para os quais a teoria de Zachariasen é válida [7, 13].

Os elementos que constituem os vidros óxidos podem ser classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários.

Os formadores são elementos integrantes da estrutura fundamental do vidro. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que estes óxidos formem vidros.

Os modificadores apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os cátions K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} , são modificadores, entre outros. Estes íons ligam-se a

átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um cátion formador [9] ou a estruturas tetraédricas que possuem excesso de cargas negativas.

Os elementos intermediários podem atuar como formadores ou modificadores, pois embora não formem estruturas vítreas quando estão presentes isoladamente, podem entrar nestas estruturas completando a composição, como por exemplo, Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , entre outros.

1.5 Estrutura dos vidros fosfatos

Os vidros fosfatos ocupam o terceiro lugar em ordem de importância tecnológica em relação aos vidros óxidos. Sua utilização só é superada pelos vidros silicatos e boratos.

O P_2O_5 é um clássico formador de vidros que atende a diversos critérios previstos pela teoria de Zachariasen.

A base estrutural dos vidros fosfatos é um tetraedro constituído por um átomo de fósforo no centro, ligado a quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices.

Tanto vidros constituídos apenas por fosfato, como composições binárias e de maior complexidade, apresentam estruturas fundamentais com coordenação tetraédrica $(\text{PO}_4)^{3-}$. Os vidros fosfatos, assim como os silicatos, encontram-se na forma tetraédrica. A diferença é que o fósforo apresenta três ligações simples (denominadas pontes), que se ligam a outras unidades $(\text{PO}_4)^{3-}$ e uma ligação dupla, com um átomo de oxigênio (denominada não ponte). No caso dos silicatos, os tetraedros, formados por um átomo de Si no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, estão ligados, entre si, pelos quatro vértices.

A Figura 4 [14] apresenta o esquema bidimensional da estrutura tetraédrica para um vidro silicato e fosfato contendo sódio(Na) como elemento modificador. Os tetraedros do silicato apresentam alto grau de simetria, devido à ausência da ligação dupla, enquanto os tetraedros de fosfato são assimétricos.

Figura 4 – Esquema da estrutura bidimensional para: a) um vidro silicato e b) um vidro fosfato [14,15].

Os tetraedros são classificados usando a terminologia Q^n , onde n representa o número de oxigênios ligados por tetraedro.

Os grupos estruturais Q^3 apresentam predominantemente cadeias tridimensionais interconectadas e são altamente higroscópicos. Este grupo Q^3 recebe o nome de ultrafosfato, possuindo três oxigênios ponte.

A figura 5 mostra o esquema de uma unidade do tipo ultrafosfato [14, 15].

Figura 5: Esquema de uma unidade do tipo ultrafosfato

Os vidros formados por grupos do tipo Q^2 apresentam principalmente longas cadeias lineares ou configurações em formato de um anel e são menos higroscópicos. Este grupo Q^2 recebe o nome metafosfato, possuindo dois oxigênios pontes.

A figura 6 mostra o esquema de uma unidade do tipo metafosfato [14, 15].

Figura 6: Esquema de uma unidade do tipo metafosfato.

Os grupos estruturais Q^1 formam dímeros ou aparecem na extremidade de uma determinada cadeia. Este grupo Q^1 recebe o nome de pirofosfato, e possui um oxigênio ponte.

A figura 7 mostra o esquema de uma unidade do tipo pirofosfato [14, 15].

Figura 7: Esquema de uma unidade do tipo pirofosfato.

Os tetraedros do grupo Q^0 apresentam-se isolados. Este grupo Q^0 recebe o nome de ortofosfato e não possui oxigênios pontes.

A figura 8 mostra o esquema de uma unidade do tipo ortofosfato [14, 15].

Figura 8: Esquema de uma unidade do tipo ortofosfato.

À medida que se aumenta o teor de cátions modificadores monovalentes, há uma alteração da distribuição eletrônica relacionada à ligação dupla entre os oxigênios terminais e o fósforo.

1.6 Propriedades e aplicações dos vidros fosfatos

Vidros fosfatos são conhecidos desde a década de 50 quando eram usados como agentes absorvedores para tratamento de água pesada e dispersantes para processamento de argilas e produção de pigmentos [16].

A utilização desses vidros foi restrita durante muito tempo devido a sua baixa durabilidade química em ambientes úmidos. Por esse motivo, até a década de 80, os vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados em aplicações que requeressem ambientes com baixa umidade relativa.

Vidros fosfatos contendo ferro e chumbo foram inicialmente produzidos no Oak Ridge National Lab, E.U.A. com a finalidade de imobilizar rejeitos radioativos [17]. Estes vidros apresentam elevada durabilidade química. Atribuiu-se este fenômeno à presença

de íons Fe^{3+} [18]. Estes vidros podem, por exemplo, ser utilizados na imobilização de U_3O_8 [19].

Vidros à base de fosfato têm sido investigados para muitas aplicações, dentre elas: hospedeiros de íons de terras-raras para vidros lasers [15, 20], fibras e lentes ópticas [21], selagem hermética [22], eletrodos [23] e dispositivos de lixiviação aplicados em algumas áreas como a agricultura [24].

Além destas aplicações, vidros fosfatos contendo rejeitos radioativos podem também ser conformados e densificados sob prensagem e sinterização [25].

Na Universidade de Missouri-Rolla foram produzidos vidros fosfato de ferro para imobilização de rejeitos radioativos [17, 18]. Estes vidros foram produzidos em fornos elétricos com composições $(\text{X})\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-\text{X})\text{P}_2\text{O}_5$ ($40=\text{X}=45$, % em mol) e foram caracterizados quanto a sua durabilidade química e estabilidade térmica, verificando-se que frações molares acima de 45% em mol de Fe_2O_3 têm forte tendência à cristalização [18]. Observou-se também, que a concentração de Fe^{2+} aumenta em função do aumento da temperatura de fusão [26, 27], e que tempos de fusões inferiores à 1h também propiciam esta condição [28]. O acréscimo do desdobramento isomérico para o íon Fe^{2+} observado por espectroscopia Mössbauer, tende a formação de estruturas tetraédricas e octaédricas e que quanto maior for a temperatura de fusão e o tempo de homogeneização e afinagem, maior será a concentração de Fe^{2+} [26].

1.7 Obtenção de vidros

A obtenção de vidros pode ser realizada a partir da fusão de matérias-primas e materiais precursores, utilizando-se como fonte de aquecimento a queima de gases, aquecimento elétrico, radio-freqüência (R.F.), microondas, etc. A obtenção de vidros também pode ser feita a partir de processos químicos, como o sol-gel.

No presente trabalho, os vidros foram produzidos a partir de fusões de misturas de compostos inorgânicos em fornos de microondas e fornos elétricos obtidos na forma de fritas.

1.8 Obtenção de vidros utilizando-se microondas

Microondas são radiações eletromagnéticas na faixa de 300MHz a 300GHz. Sua utilização é bastante comum em telefonia celular, radar, comunicação por satélite [29]. No ambiente doméstico, o forno de microondas é utilizado para aquecimento de alimentos, sendo empregadas as freqüências de 0,915 a 2,45GHz.

A Figura 9 mostra a faixa de radiação eletromagnética com as frequências e seus respectivos comprimentos de onda.

Figura 9: Espectro eletromagnético mostrando os comprimentos de onda e sua frequência em cada faixa ou região.

A Tabela 1 mostra a relação entre os comprimentos de onda (λ), as frequências (Hz) e a energia (eV) para cada região de radiação eletromagnética.

Região	λ (Å)	λ (cm)	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Rádio	$> 10^9$	> 10	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Micro-ondas	$10^9 - 10^6$	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infravermelho	$10^6 - 7000$	$0.01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visível	$7000 - 4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioleta	$4000 - 10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
Raios-X	$10 - 0.1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Raios Gama	< 0.1	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

Tabela 1: Comprimentos de onda, as frequências e a energia para cada região de radiação eletromagnética.

Em alguns trabalhos publicados anteriormente, as microondas são utilizadas em processamento de cerâmicas e metais, pois permite um aquecimento uniforme em todo o material, evitando o aquecimento por convecção ou irradiação, que causa um gradiente de temperatura no material aquecido [30,31].

Vidros podem ser produzidos pela fusão dos materiais precursores em diferentes tipos de fornos, incluindo o forno de microondas [30].

A radiação na faixa de microondas torna o processo de aquecimento mais rápido e econômico, devido ao fato da radiação ser diretamente transferida ao material absorvedor [32] por meio da interação do campo eletromagnético com as moléculas, transformando-se em energia cinética e conseqüente aquecimento [33].

A radiação de microondas interage diretamente com os momentos de dipolo e íons presentes na estrutura do material, promovendo o seu aquecimento.

Em certos materiais, o aquecimento ocorre pela vibração de alguns íons alcalinos com cargas positivas, em um interstício cercado por cargas negativas, que age como um dipolo oscilante, sendo o principal mecanismo da absorção de microondas [34].

As Figuras 10 e 11 apresentam, respectivamente, um diagrama esquemático das moléculas polares antes e durante a ação da radiação eletromagnética.

Fig. 10: Moléculas polares antes da interação da radiação eletromagnética.

Fig. 11: Moléculas polares durante a ação do campo eletromagnético.

Quando a radiação de microondas penetra e se propaga através de um material dielétrico, os campos internos gerados induzem movimentos translacionais de cargas livres ou ligadas (elétrons ou íons) e movimentos rotacionais de dipolos elétricos [34].

A presença deste campo tende a causar um alinhamento das moléculas com o campo magnético.

1.9 Por que obter vidros fosfatos no aquecimento por microondas?

Vidros fosfatos são investigados desde a década de 50, sendo obtidos através da fusão de compostos inorgânicos em fornos elétricos, de indução e de microondas. Estes vidros destacam-se por apresentar baixa temperatura de fusão (1000 °C – 1200 °C), além de baixa temperatura de transição vítrea [18, 35].

No entanto, estes vidros em ambientes relativamente úmidos apresentam certa fragilidade em relação à durabilidade química [26, 36].

O uso de microondas tem sido investigado exaustivamente, pois possibilita um aquecimento rápido e homogêneo dos materiais [30]. Alguns trabalhos que envolvem a produção de vidros por meio do aquecimento por microondas, foram publicados previamente, como trabalhos de produção de vidros silicatos alcalinos pré-aquecidos a 500°C [33] e vidros condutores iônicos [23].

O principal obstáculo para o aquecimento é a resposta de diferentes materiais à exposição de microondas. Os materiais metálicos são bons absorvedores da radiação de microondas e, portanto, são bons refletores desta radiação. As cerâmicas são, na sua grande maioria, materiais dielétricos, sendo transparentes às microondas, principalmente à temperatura ambiente [19, 30].

Por isso, utilizamos fosfatos ao invés de silicatos. Os compostos que possuem fósforo apresentam momento de dipolo, pois sua estrutura é assimétrica. A Figura 12 mostra que a ligação dupla dativa para o fósforo, cria momentos μ_1 e μ_2 de intensidades diferentes e, mesmo possuindo sentidos opostos, não se anulam, sendo susceptíveis à interação com as microondas [14].

Figura 12: Esta figura mostra que a ligação dupla do fósforo interfere no momento de dipolo de um elemento, gerado devido à assimetria de suas ligações [14].

A Figura 13 mostra que o mesmo não ocorre com o silício, pois a ausência de uma ligação dupla covalente dativa não permite que possua momento de dipolo [14], pois μ_1 e μ_2 são opostos e possuem a mesma intensidade, fazendo com que o momento resultante seja nulo, não havendo interação com a radiação.

Figura 13: Esta figura mostra a ausência de uma ligação dupla dativa não cria momento de dipolo de um elemento silício, devido à simetria de suas ligações [14].

Vidros fosfatos contendo nióbio, também já foram produzidos por meio do aquecimento de precursores em fornos de microondas [30].

Outros vidros contendo ferro em sua estrutura foram produzidos por fornos elétricos e convencionais e tiveram suas estruturas analisadas por espectroscopia Mössbauer [37-39], mas mesmo assim, ainda não foram reportados dados sobre a síntese de vidros fosfatos com ferro a partir da fusão de precursores em fornos de microondas.

Neste trabalho, foram obtidos vidros fosfato contendo ferro a partir do acoplamento de Ferrita (Fe_2O_3) ou Magnetita (Fe_3O_4), usadas como precursoras, com ondas eletromagnéticas de 2,45GHz. Propõe-se que a absorção desta radiação pelo material à temperatura ambiente cause o aquecimento até a completa fusão e homogeneização do material.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é obter vidros fosfatos de ferro por meio de fusões em fornos de microondas e em fornos elétricos, caracterizá-los quanto à estrutura, propriedades e processos de fabricação.

Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer, Difractometria de raios-X e Análise térmica diferencial. Uma comparação é realizada com vidros obtidos por meio da fusão em fornos elétricos.

3. Materiais e Métodos

3.1 Síntese dos vidros

Os vidros produzidos neste trabalho foram obtidos por meio da fusão de compostos inorgânicos em fornos de microondas e em fornos elétricos, utilizando-se cadinhos de alumina de alta pureza. Os materiais precursores foram misturados em proporções adequadas e homogeneizados manualmente.

3.2 Fusão em forno de microondas

Vidros fosfato de ferro com composições $(X)\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (100-X)\text{P}_2\text{O}_5$, ($40=X=55$, % em mol) e composições $(X)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-X)\text{P}_2\text{O}_5$, ($40=X=50$, % em mol) foram produzidos a partir de misturas de magnetita (Fe_3O_4) e fosfato de amônio dibásico $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$, ou ferrita (Fe_2O_3) e fosfato de amônio dibásico $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$, respectivamente.

Um forno de microondas comercial de uso doméstico da marca Panasonic, modelo NH-S69BH com potência nominal de 1100 W, foi utilizado para as fusões.

Os materiais foram prensados previamente à razão de $4 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^2$, na forma de pastilhas com dimensões de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ de diâmetro X $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ de espessura usando uma matriz de aço inox.

Cada pastilha foi colocada em um cadinho de alumina envolto por uma manta cerâmica Fiberfax, e por sua vez, inserido em outro cadinho de alumina para melhorar o isolamento térmico.

Para controlar a taxa de aquecimento foram inseridos na cavidade ressonante do forno, 2 béqueres com 100 ml de água, com a finalidade de absorver parte da radiação de microondas, evitando a fratura do cadinho por choque térmico.

Uma tampa de alumina colocada sobre o cadinho foi utilizada para evitar perdas térmicas. O sistema foi mantido em plena rotação, com velocidade angular constante, para que se tenha uma exposição uniforme à radiação.

O forno foi mantido aquecido com potência nominal máxima de 1100 W por um tempo compreendido entre 30 e 40 minutos, até a mistura se tornar líquida, o que ocorre a 1200°C . A medida da temperatura foi realizada diretamente na superfície do líquido utilizando-se um pirômetro óptico da marca Minolta, modelo Ciclops 52. A realização desta medida foi possível através de um orifício com 1 cm de diâmetro perfurado na parte superior do forno.

3.3 Fusão em forno Elétrico

Vidros fosfato de ferro com as mesmas composições anteriores foram também produzidos em um forno elétrico vertical do tipo cadinho da marca Lindenberg, modelo Blue M. Todas as fusões foram realizadas com taxas de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente, e atingindo temperaturas entre 1200°C e 1400°C. A seleção da temperatura para cada composição foi feita de acordo com as temperaturas máximas atingidas no processo de aquecimento por microondas para efeito de reprodução das condições experimentais.

Alguns vidros foram produzidos em fornos elétricos, com uma tampa de alumina colocada sobre o cadinho, para se observar a diferença das propriedades sem a tampa ou mantendo uma atmosfera redutora com a tampa, como ocorre no forno de microondas.

Após a fusão do material, o líquido foi mantido durante 1h nesta temperatura, para homogeneização.

Após a fusão completa dos precursores, tanto em forno de microondas, como em forno elétrico, o material foi vertido em um molde de aço, previamente resfriado a 5°C. Logo após o lingotamento, o líquido foi prensado, utilizando-se uma haste metálica de aço para garantir um resfriamento rápido e homogêneo. O material foi então triturado para análise. Além da obtenção na forma de fritas, também é possível obter blocos homogêneos de vidros.

3.4 Composições selecionadas

Composições com menos de 40% em mol de ferro, não atingem a temperatura de fusão no forno de microondas. Composições com teores de ferro acima de 55% em mol atingem a temperatura de fusão quando expostos às microondas, mas não se consegue uma taxa de resfriamento suficientemente alta que possibilite a formação de vidro.

Portanto, restringiu-se o presente estudo para composições variando entre (X)Fe₃O₄.(100-X)P₂O₅, (40=X=55, % em mol) e composições (X)Fe₂O₃.(100-X)P₂O₅, (40=X=50, % em mol).

Os materiais precursores são: fosfato de amônia dibásico e ferrita ou magnetita.

Durante o processo de aquecimento, ocorre a seguinte reação de decomposição (1):

Nesta reação o fosfato de amônia dibásico se converte em pentóxido de fósforo, amônia e água. O P_2O_5 , juntamente com a ferrita ou magnetita, são os compostos que reagirão e formarão a estrutura do vidro após o rápido resfriamento do material fundido.

3.5 Caracterização por Difração de Raios-X.

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a confirmação do caráter amorfo do material obtido. As amostras foram analisadas na forma de pó, utilizando um difratômetro de raios X da marca *Rigaku*, modelo DMAX 100. Estes pós foram adequadamente compactados possibilitando um posicionamento adequado no equipamento. O intervalo de varredura (2θ) foi de 10° a 80° , com velocidade de $4^\circ/\text{min}$ e a radiação incidente foi k_α do cobre.

3.6 Caracterização por Análise Térmica Diferencial.

A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada, para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), e a temperatura de fusão das fases cristalizadas (T_f). Esta análise também é utilizada no estudo da estabilidade térmica dos vidros em função da composição.

As análises foram realizadas na faixa de $20-900^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo dinâmico de ar sintético. As amostras foram analisadas na forma de pó, em um equipamento da marca *Setaram*.

3.7 Espectroscopia de Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica ressonante que consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado em movimento oscilatório longitudinal, visando modular esta energia através do Efeito Doppler, e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico incorporado em uma matriz sólida, sem perda de energia causada pelo recuo dos núcleos. O nuclídeo mais favorável para a observação do efeito Mössbauer é o ^{57}Fe que é um constituinte natural de vários compostos e é utilizado em 67% das análises de Mössbauer [38]. Como nas demais técnicas espectroscópicas, para facilitar a análise dos resultados sem se ater às demandas teóricas destas técnicas, esse estudo foi feito comparando-se os espectros obtidos, com espectros de materiais já conhecidos. Dentre os parâmetros que podem ser obtidos, os mais importantes para este estudo são:

- Campo hiperfino (B_{hf}): grandeza relacionada com o momento magnético do átomo de ferro no material estudado.
- A área espectral (AR): obtida a partir das áreas relativas dos diferentes subespectros, podendo ser obtidas as frações relativas dos diferentes compostos de uma amostra.
- Deslocamento isomérico (δ) determinado pela valência ou estado de oxidação do átomo.
- Desdobramento quadrupolar (Δ) relacionado com a simetria local, sendo nulo no caso de simetria cúbica.

A Figura 14 representa um esquema de funcionamento de um espectrômetro Mössbauer. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O fóton γ emitido pela fonte é modulado energeticamente por efeito Doppler dado pela equação (2):

$$E(V) = E(0) \left(1 + \frac{V}{c} \right); \quad (2)$$

onde V é a velocidade instantânea da fonte e c é a velocidade da luz. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ele pode ser absorvido ou não, dependendo das condições de ressonância.

Figura 14: desenho esquematizado do funcionamento de um espectrômetro de Mössbauer.

Quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector. Quando o fóton é absorvido, a mesma energia é re-emitada, não necessariamente na direção do detector. Assim, quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons que chegam ao detector é sensivelmente menor do que quando a amostra não absorve os fótons. Esta geometria do espectrômetro é conhecida como geometria de transmissão e é a mais utilizada para a obtenção dos espectros.

A Figura 15 mostra um diagrama de Energias do decaimento da fonte original, a absorção e re-emissão da energia pelo núcleo de ferro.

Figura 15: interação núcleo a núcleo do ferro e do cobalto após decaimento radioativo.

A partir do sinal obtido, para o caso específico deste trabalho, nos interessa o correspondente à energia de 14,4 keV. Após a separação, o sinal resultante é armazenado em um dos 512 canais em função de sua energia, selecionada através de um analisador multicanal acoplado a um computador padrão IBM-PC. Um sinal de referência faz a sincronização entre o analisador e o drive Mössbauer. O sistema de aquisição é controlado por meio de um software chamado MCS, que acompanha o analisador.

Porta-amostras de acrílico, com 1,5 cm de diâmetro são preenchidos com aproximadamente 0,2 g do vidro na forma de pó, e o restante, com materiais transparentes a este tipo de radiação. Estas amostras são levadas diretamente à análise.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização por Difratometria de raios-X

Todos os materiais obtidos foram analisados pela técnica de Difratometria de Raios-X, observando-se a ausência de picos correspondentes à presença de fases cristalinas, comprovando que os materiais obtidos são amorfos dentro da resolução desta técnica.

4.2 Caracterização por Análises Térmicas Diferenciais

Análises térmicas diferenciais (ATD) foram realizadas em todos os vidros fosfatos de ferro, produzidos a partir da magnetita ou da ferrita, tanto em fornos elétricos como em fornos de microondas.

Para vidros obtidos a partir da magnetita, obtiveram-se os seguintes resultados apresentados:

A Figura 16 mostra a curva ATD para um vidro com 40% em mol de Fe_3O_4 e 60% em mol de P_2O_5 obtido em forno elétrico.

Figura 16: Curva ATD para o vidro $40\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

A partir da curva ATD da Figura 16, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 517°C e dois picos exotérmicos a 608°C e 645°C correspondentes a dois processos distintos de cristalização. Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 608°C e 645°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 17 e 18 mostram os difratogramas de raios-X para o mesmo vidro cristalizado a 608°C e 645°C , respectivamente.

Figura 17: DRX de uma amostra cristalizada a 608°C

Figura 18: DRX de uma amostra cristalizada a 645°C

Baseado nas intensidades dos picos de difração, nota-se que na Figura 17 as fases predominantes são FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. As demais fases são $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Embora a Figura 18 apresente um difratograma similar, a intensidade dos picos de difração referentes à fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ são similares aos da fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, o que sugere que com o aumento da temperatura de cristalização, houve um aumento do volume da fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$.

A Figura 19 mostra a curva ATD para um vidro com 40% em mol de Fe_3O_4 e 60% em mol de P_2O_5 obtido em forno de microondas.

Figura 19: Curva ATD para o vidro 40Fe₃O₄. 60P₂O₅ obtido em forno de microondas.

A partir da curva ATD da Figura 19, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 526°C e dois picos exotérmicos a 644°C e 683°C correspondentes a dois processos distintos de cristalização. Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 644°C e 683°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 20 e 21 mostram respectivamente os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 644°C e 683°C, respectivamente.

Figura 20: DRX de uma amostra cristalizada a 644°C

Figura 21: DRX de uma amostra cristalizada a 683°C

Observa-se agora que as fases predominantes quando o vidro é cristalizado a 644°C são FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, sendo as mesmas fases observadas a 683°C, porém na Figura 21 a fase $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ aparece com mais preponderância do que a fase $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$.

A Figura 22 mostra a curva ATD para um vidro com 45% em mol de Fe_3O_4 e 55% em mol de P_2O_5 obtido em forno elétrico.

Figura 22: Curva ATD para o vidro 45 Fe_3O_4 . 55 P_2O_5 obtido em forno elétrico.

A partir da curva ATD da Figura 22, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 497°C e três picos exotérmicos a 605°C, 650°C e 715°C correspondentes a três processos distintos de cristalização.

Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 605°C, 650°C e 715°C por 24h para induzir a cristalização do material.

Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 23, 24 e 25 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 605°C, 650°C e 715°C respectivamente.

Figura 23: DRX de uma amostra cristalizada a 605°C

Figura 24: DRX de uma amostra cristalizada a 650°C

Figura 25: DRX de uma amostra cristalizada a 715°C

Para amostras cristalizadas a 605°C e 650°C, não se observa diferenças relevantes entre os respectivos difratogramas, com maior preponderância da fase FePO_4 . No entanto, para amostras cristalizadas a 715°C, há um acréscimo da fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

A Figura 26 mostra a curva ATD para um vidro com 45% em mol de Fe_3O_4 e 55% em mol de P_2O_5 obtido em forno de microondas.

Figura 26: Curva ATD para o vidro 45Fe₃O₄. 55P₂O₅ obtido em forno microondas.

A partir da curva ATD da Figura 26, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 485°C e um pico exotérmico a 622°C, correspondente a um processo de cristalização.

Foi realizado tratamento térmico na amostra deste vidro a 622°C, por 24h para induzir a cristalização do material. Esta amostra foi caracterizada por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

A Figura 27 mostra a difração de raios X para o vidro cristalizado a 622°C.

Figura 27: DRX de uma amostra cristalizada a 622°C

Observa-se que neste caso as fases predominantes são $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ e $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$. Também aparecem em teores menos expressivos as fases FePO_4 e $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$. De acordo com a intensidade dos picos, os teores destas fases diferem das amostras preparadas em forno elétrico.

A Figura 28 mostra a curva ATD para um vidro com 50% em mol de Fe_3O_4 e 50% em mol de P_2O_5 obtido em forno elétrico.

Figura 28: Curva ATD para o vidro 50 Fe_3O_4 . 50 P_2O_5 obtido em forno elétrico.

A partir da curva ATD da Figura 28, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 497°C e três picos exotérmicos a 628°C, 675°C e 725°C correspondentes a três processos distintos de cristalização.

Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 628°C, 675°C e 725°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 29, 30 e 31 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 628°C, 675°C e 725°C, respectivamente.

Figura 29: DRX de uma amostra cristalizada a 628°C

Figura 30: DRX de uma amostra cristalizada a 675°C

Figura 31: DRX de uma amostra cristalizada a 725°C

A amostra tratada termicamente a 628°C tem predominância da fase FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Na Figura 30, que corresponde a amostra tratada termicamente a 675°C, as fases que mais predominam além da FePO_4 , são as fases $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. No entanto os teores relativos destas fases são semelhantes, o que já não acontece com a amostra correspondente ao difratograma da Figura 31, onde observa-se uma maior predominância da fase $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$.

A Figura 32 mostra a curva ATD para um vidro com 50% em mol de Fe_3O_4 e 50% em mol de P_2O_5 obtido em forno de microondas.

Figura 32: Curva ATD para o vidro $50\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno microondas.

A partir da curva ATD da Figura 32, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 503°C e três picos exotérmicos a 646°C , 673°C e 730°C correspondentes a três processos distintos de cristalização. Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 646°C , 673°C e 730°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes. As Figuras 33, 34 e 35 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 646°C , 673°C e 730°C respectivamente.

Figura 33: DRX de uma amostra cristalizada a 646°C

Figura 34: DRX de uma amostra cristalizada a 673°C

Figura 35: DRX de uma amostra cristalizada a 730°C

Ao contrário dos vidros obtidos em forno elétrico, os vidros obtidos em fornos de microondas e posteriormente cristalizados, apresentam uma predominância das fases $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Embora os difratogramas das Figuras 33 e 34 sejam similares quanto a intensidade dos picos, na figura 35, onde as amostras foram tratadas termicamente a 730°C, as fases $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ são mais predominantes do que nas amostras cristalizadas a 646°C e 673°C.

A Figura 36 mostra a curva ATD para um vidro com 55% em mol de Fe_3O_4 e 45% em mol de P_2O_5 obtido em forno elétrico.

Figura 36: Curva ATD para o vidro 55 Fe_3O_4 . 45 P_2O_5 obtido em forno elétrico

A partir da curva ATD da Figura 36, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 500°C e três picos exotérmicos a 630°C , 673°C e 723°C correspondentes a três processos distintos de cristalização.

Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 630°C , 673°C e 723°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 37, 38 e 39 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado respectivamente a 630°C , 673°C e 723°C .

Figura 37: DRX de uma amostra cristalizada a 630°C

Figura 38: DRX de uma amostra cristalizada a 673°C

Figura 39: DRX de uma amostra cristalizada a 723°C

Baseado nas intensidades dos picos nota-se que na Figura 37 as fases predominantes são $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ e FePO_4 . As demais fases são $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. No difratograma da figura 38, a fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ é tão predominante quanto as fases $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ e FePO_4 . Mas quando a amostra é cristalizada a 723°C , observa-se novamente a fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ como fase principal.

A Figura 40 mostra a curva ATD para um vidro com 55% em mol de Fe_3O_4 e 45% em mol de P_2O_5 obtido em forno de microondas.

Figura 40: Curva ATD para o vidro $55\text{Fe}_3\text{O}_4$, $45\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno microondas.

A partir da curva ATD da Figura 40, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 464°C e quatro picos exotérmicos a 609°C , 642°C , 698°C e 711°C correspondentes a quatro processos distintos de cristalização.

Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 609°C , 642°C , 698°C e 711°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 41, 42, 43 e 44 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 609°C , 642°C , 698°C e 711°C respectivamente.

Figura 41: DRX de uma amostra cristalizada a 609°C

Figura 42: DRX de uma amostra cristalizada a 642°C

Figura 43: DRX de uma amostra cristalizada a 698°C

Figura 44: DRX de uma amostra cristalizada a 711°C

Nos quatro difratogramas acima, observa-se a predominância da principal fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, no entanto, nas Figuras 43 e 44, que são amostras cristalizadas a 698°C e 711°C respectivamente, nota-se que a fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ tem a mesma preponderância que a fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, o que difere do resultado da mesma amostra produzida no forno elétrico, onde a fase principal é $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Desta forma, com a presença da fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ evidencia-se a importância dos íons Fe^{2+} neste material, cuja presença é característica dos materiais obtidos em fornos de microondas.

Para vidros com ferrita na composição, obtiveram-se os seguintes resultados apresentados:

A Figura 45 mostra a curva ATD para um vidro com 50% em mol de Fe_2O_3 e 50% em mol de P_2O_5 obtido em forno elétrico.

Figura 45: Curva ATD para o vidro $50\text{Fe}_2\text{O}_3$. $50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

A partir da curva ATD da Figura 45, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 355°C e três picos exotérmicos a 470°C , 547°C e 581°C correspondentes a três processos distintos de cristalização.

Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 470°C , 547°C e 581°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 46, 47 e 48 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 470°C , 547°C e 581°C respectivamente.

Figura 46: DRX de uma amostra cristalizada a 470°C

Figura 47: DRX de uma amostra cristalizada a 547°C

Figura 48: DRX de uma amostra cristalizada a 581°C

Não há diferenças relevantes observadas entre os difratogramas das Figuras 46 e 47, exceto por uma pequena variação no teor relativo das fases determinadas pela intensidade dos picos de difração. As principais fases observadas são FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, seguidas por $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Entre todas as amostras cristalizadas a partir de vidros produzidos em fornos elétricos, a única que difere dos padrões é a correspondente ao difratograma da Figura 48, onde observa-se que a fase

predominante é $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, enquanto que todas as outras amostras apresentam FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ como fases mais preponderantes.

A Figura 49 mostra a curva ATD para um vidro com 50% de Fe_2O_3 e 50% de P_2O_5 obtido em forno de microondas.

Figura 49: Curva ATD para o vidro 50 Fe_2O_3 . 50 P_2O_5 obtido em forno de microondas.

A partir da curva ATD da Figura 49, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 445°C e três picos exotérmicos a 497°C, 548°C e 578°C correspondentes a três processos distintos de cristalização.

Foram realizados tratamentos térmicos em amostras deste vidro a 497°C, 548°C e 578°C por 24h para induzir a cristalização do material. Estas amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes.

As Figuras 50, 51 e 52 mostram os difratogramas de raios X para o mesmo vidro cristalizado a 497°C, 548°C e 578°C respectivamente.

Figura 50: DRX de uma amostra cristalizada a 497°C

Figura 51: DRX de uma amostra cristalizada a 548°C

Figura 52: DRX de uma amostra cristalizada a 578°C

Mais uma vez, nota-se que os difratogramas das amostras cristalizadas de vidros produzidos em fornos de microondas apresentam uma predominância da fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, seguida da fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Como analisado anteriormente, a presença da fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ indica a importância de íons de Fe^{2+} predominantes em vidros obtidos em fornos de microondas, ao passo que a quase ausência da fase FePO_4 indica a menor participação de íons de Fe^{3+} no processo de cristalização.

Em todos difratogramas de todas as composições são identificadas as fases FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, no entanto o teor relativo das mesmas difere em função do tratamento térmico usado para a cristalização, o que reforça a hipótese original que os picos exotérmicos observados nas curvas ATD correspondem a processos de cristalização distintos.

Foi observado que os difratogramas das amostras cristalizadas de vidros produzidos em fornos de microondas apresentam predominantemente a fase $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, seguida da fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, e portanto correlacionado com a presença de íons Fe^{2+} . Já difratogramas das amostras cristalizadas de vidros produzidos em forno elétrico apresenta predominantemente as fases FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

Para uma quantificação mais precisa do teor das fases presentes é necessário utilizar o método de Rietveld, o qual não faz parte do escopo do presente trabalho.

4.3 Espectroscopia Mössbauer

Para todos os casos a seguir, considere o índice 1 dos parâmetros hiperfinos definidos por $\Delta 1$, $d1$, $AR1$ (área relativa), relativos a sítios de Fe^{2+} , e para o índice 2, dos parâmetros hiperfinos definidos por $\Delta 2$, $d2$, $AR2$ (área relativa) relativos a sítios de Fe^{3+} .

Para os vidros obtidos a partir da magnetita, obtiveram-se os resultados abaixo:

A Figura 53 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $40\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

Figura 53: Espectroscopia Mössbauer do vidro $40\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,52 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,78 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,05 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,47 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 44% de Fe^{2+} e 56% de Fe^{3+} , em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

A Figura 54 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $45\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

Figura 54: Espectroscopia de Mössbauer do vidro $45\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,50 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,74 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,16 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,52 mm/s em relação ao ferro metálico.

Constatou-se também que neste vidro há 44% de Fe^{2+} e 56% de Fe^{3+} . Observa-se um ligeiro aumento dos parâmetros hiperfinos.

A Figura 55 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $50\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

Figura 55: Espectroscopia Mössbauer do vidro 50Fe₃O₄. 50P₂O₅ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe²⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 2,54 mm/s, e o sítio de Fe³⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 0,84 mm/s.

O sítio de Fe²⁺ apresenta deslocamento isomérico de 1,07 mm/s e o sítio de Fe³⁺ apresenta deslocamento isomérico de 0,60mm/s em relação ao ferro metálico.

Constatou-se também que neste vidro há 49% de Fe²⁺ e 51% de Fe³⁺.

A figura 56 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro 55Fe₃O₄. 45P₂O₅ obtido em forno de microondas.

Figura 56: Espectroscopia Mössbauer do vidro 55Fe₃O₄. 45P₂O₅ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,45 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,87 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,08 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,59 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 54% de Fe^{2+} e 46% de Fe^{3+} . Mais uma vez observa-se o acréscimo da concentração de Fe^{2+} .

Na Tabela 2 são apresentados valores referentes a todas as análises.

Tabela 2: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos a partir da Espectroscopia Mössbauer para vidros produzidos a partir do aquecimento em forno de microondas.

Amostra	$\Delta 1$ (mm/s)	d1 (mm/s)	AR1 (%)	$\Delta 2$ (mm/s)	d 2 (mm/s)	AR2 (%)
40% Fe_3O_4	2,52	1,05	44	0,78	0,47	56
45% Fe_3O_4	2,50	1,16	44	0,74	0,52	56
50% Fe_3O_4	2,54	1,07	49	0,84	0,60	51
55% Fe_3O_4	2,45	1,08	54	0,87	0,59	46

Observa-se, portanto, que há uma relevante alteração do estado de valência do Fe em relação ao estado inicial, uma vez que na magnetita, o teor de Fe^{2+} é cerca de 33% e o de Fe^{3+} é de 67%.

Com o aumento do teor de magnetita na composição inicial dos vidros, observa-se um aumento na concentração de Fe^{2+} , ou seja, uma redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} em torno de 15%.

O aumento do teor de Fe^{2+} , pode estar vinculado ao tempo de fusão ou as condições da atmosfera local, sendo que no forno de microondas, utiliza-se uma tampa para evitar perdas térmicas.

Os resultados das análises de espectroscopia Mössbauer dos vidros fosfatos de ferro com magnetita, produzidos em fornos elétricos, são apresentados a seguir:

A Figura 57 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro 40 Fe_3O_4 . 60 P_2O_5 obtido em forno elétrico.

Figura 57: Espectroscopia Mössbauer do vidro $40\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ produzido em forno elétrico.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,47 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,81 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,04 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,39mm/s em relação ao ferro metálico.

Constatou-se também que neste vidro há 29% de Fe^{2+} e 71% de Fe^{3+} .

Observa-se que não houve uma alteração substancial do estado de valência dos íons de Fe em relação à magnetita, já que neste material há cerca de 33% de Fe^{2+} e 67% de Fe^{3+} na composição inicial.

A Figura 58 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $45\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

Figura 58: Espectroscopia Mössbauer do vidro 45Fe₃O₄. 55P₂O₅ produzido em forno elétrico.

O sítio de Fe²⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 2,47 mm/s, e o sítio de Fe³⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 0,83 mm/s.

O sítio de Fe²⁺ apresenta deslocamento isomérico de 1,05 mm/s e o sítio de Fe³⁺ apresenta deslocamento isomérico de 0,43mm/s em relação ao ferro metálico. Constatou-se também que neste vidro há 32% de Fe²⁺ e 68% de Fe³⁺. Houve um ligeiro acréscimo nos parâmetros hiperfinos.

A Figura 59 mostra a curva referente à espectroscopia de Mössbauer para um vidro 50Fe₃O₄. 50P₂O₅ obtido em forno elétrico.

Figura 59: Espectroscopia Mössbauer do vidro 50Fe₃O₄. 50P₂O₅ produzido em forno elétrico.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,55 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,93 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,01 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,46 mm/s. Houve um ligeiro acréscimo nos parâmetros hiperfinos, exceto no IS1, o qual houve um decréscimo de 0,04 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro manteve-se a concentração de 30% de Fe^{2+} e 70% de Fe^{3+} .

A Figura 60 mostra a curva referente à espectroscopia de Mössbauer para um vidro $55\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

Figura 60: Espectroscopia Mössbauer do vidro $55\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ produzido em forno elétrico.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,55 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,97 mm/s. O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,05 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,53 mm/s em relação ao ferro metálico. Constatou-se também que neste vidro há 26% de Fe^{2+} e 53% de Fe^{3+} . Esta última amostra apresenta um sexteto nuclear, observando-se um campo hiperfino devido aos momentos magnéticos dos átomos presentes na ressonância. Surge uma nova fase de Ferro com 21% na composição.

Na Tabela 3, são apresentados os valores referentes às análises para efeito de comparação.

Tabela 3: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos a partir da Espectroscopia Mössbauer para vidros produzidos em fornos elétricos, onde $\Delta 3$, $d3$ e $H_{\text{ef}3}$, são parâmetros hiperfinos e campo magnético da nova fase de ferro

Amostra	$\Delta 1$ (mm/s)	$d 1$ (mm/s)	AR1 (%)	$\Delta 2$ (mm/s)	$d 2$ (mm/s)	AR2 (%)	$H_{\text{ef}3}$ (T)	$\Delta 3$ (mm/s)	$d 3$ (mm/s)	AR3 (%)
40%Fe ₃ O ₄	2.47	1.04	29	0.81	0.39	71	0	0	0	0
45%Fe ₃ O ₄	2.47	1.05	32	0.83	0.43	68	0	0	0	0
50%Fe ₃ O ₄	2.55	1.01	30	0.93	0.46	70	0	0	0	0
55%Fe ₃ O ₄	2.55	1.05	26	0.97	0.53	53	51.2	-0,26	0.45	21

Nos vidros produzidos em fornos elétricos existe uma predominância de Fe³⁺ em sua estrutura, com teores ligeiramente acima da estequiometria da magnetita utilizada como precursor, ao contrário dos vidros produzidos em microondas, os quais elevaram-se os valores de Fe²⁺.

Percebe-se que no processo de obtenção de vidros em forno elétrico, além de não haver uma redução no estado de valência do ferro, ainda há uma oxidação, reduzindo ligeiramente o teor de Fe²⁺ em relação a estequiometria da magnetita.

Observa-se que na amostra com 55% de magnetita aparece um sexteto nuclear. Este campo hiperfino magnético apresenta uma fase Fe-a, tendo 21% desta fase em composição.

Mesmo tendo como material de partida a magnetita, a fase Fe-a formada tem características de Fe³⁺, o que assegura que toda fase magnetita foi solubilizada no processo de fusão, havendo posteriormente uma precipitação da fase Hematita.

O fato dos vidros produzidos em fornos elétricos não apresentarem aumento do teor de Fe²⁺, pode estar vinculado ao considerável tempo em que o material foi mantido na temperatura de fusão (cerca de 1h) e as condições da atmosfera local, sendo que no forno elétrico não há necessidade de uma restrição física para evitar perdas térmicas.

Os resultados das análises de espectroscopia Mössbauer dos vidros fosfatos de ferro obtidos a partir da ferrita, e produzidos em fornos de microondas são apresentados a seguir:

A Figura 61 mostra a curva referente à espectroscopia de Mössbauer para um vidro $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

Figura 61: Espectroscopia Mössbauer do vidro $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,45 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,77 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,15 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,48 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 29% de Fe^{2+} e 71% de Fe^{3+} , em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

A Figura 62 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $45\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno de microondas.

Figura 62: Espectroscopia Mössbauer do vidro 45Fe₂O₃. 55P₂O₅ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe²⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 2,44 mm/s, e o sítio de Fe³⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 0,79 mm/s.

O sítio de Fe²⁺ apresenta deslocamento isomérico de 1,12 mm/s e o sítio de Fe³⁺ apresenta deslocamento isomérico de 0,46mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 33% de Fe²⁺ e 67% de Fe³⁺, em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

A Figura 63 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro 50Fe₂O₃. 50P₂O₅ obtido em forno de microondas.

Figura 63: Espectroscopia Mössbauer do vidro 50Fe₂O₃. 50P₂O₅ obtido em forno de microondas.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,41 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,76 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,17 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,47 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 39% de Fe^{2+} e 61% de Fe^{3+} , em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

Na Tabela 4 são apresentados valores referentes a todas as análises.

Tabela 4: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos a partir da Espectroscopia de Mössbauer para vidros produzidos a partir do aquecimento em forno de microondas.

Amostra	$\Delta 1$ (mm/s)	d 1 (mm/s)	AR1 (%)	$\Delta 2$ (mm/s)	d 2 (mm/s)	AR2 (%)
40% Fe_2O_3	2,45	1,15	29	0,77	0,48	71
45% Fe_2O_3	2,44	1,12	33	0,79	0,46	67
50% Fe_2O_3	2,41	1,17	39	0,76	0,47	61

Considerando que a ferrita (Fe_2O_3) possui inicialmente 100% de Fe^{3+} em sua estrutura, observa-se uma relevante redução no estado de valência do ferro, surgindo o sítio de Fe^{2+} nos vidros produzidos em fornos de microondas.

O teor de Fe^{2+} aumenta, apresentando valores em torno de 35% na composição dos vidros obtidos.

Com o aumento do teor de ferrita na composição inicial dos vidros, observa-se um aumento na concentração de Fe^{2+} no vidro.

Mais uma vez, observa-se que no processo por microondas, há um ganho acentuado no teor de Fe^{2+} . Este ganho pode estar relacionado ao curto tempo de fusão e a mudança da atmosfera local.

Os resultados das análises de espectroscopia Mössbauer dos vidros fosfatos de ferro a partir da ferrita, e produzidos em fornos elétricos são apresentados a seguir.

A Figura 64 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

Figura 64: Espectroscopia Mössbauer do vidro 40Fe₂O₃. 60P₂O₅ obtido em forno elétrico.

O sítio de Fe²⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 2,53 mm/s, e o sítio de Fe³⁺ apresenta desdobramento quadrupolar de 0,83 mm/s.

O sítio de Fe²⁺ apresenta deslocamento isomérico de 1,05 mm/s e o sítio de Fe³⁺ apresenta deslocamento isomérico de 0,40mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 11% de Fe²⁺ e 89% de Fe³⁺, em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

A Figura 65 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro 45Fe₂O₃. 55P₂O₅ obtido em forno elétrico.

Figura 65: Espectroscopia Mössbauer do vidro 45Fe₂O₃. 55P₂O₅ obtido em forno elétrico.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,49 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,84 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,03 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,39 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 13% de Fe^{2+} e 87% de Fe^{3+} , em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

A Figura 66 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $50\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

Figura 66: Espectroscopia Mössbauer do vidro $50\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

O sítio de Fe^{2+} apresenta desdobramento quadrupolar de 2,39 mm/s, e o sítio de Fe^{3+} apresenta desdobramento quadrupolar de 0,66 mm/s.

O sítio de Fe^{2+} apresenta deslocamento isomérico de 1,22 mm/s e o sítio de Fe^{3+} apresenta deslocamento isomérico de 0,44 mm/s.

Constatou-se também que neste vidro há 36% de Fe^{2+} e 64% de Fe^{3+} , em relação à concentração total de ferro presente na amostra.

Na Tabela 5 são apresentados valores referentes a todas as análises.

Tabela 5: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos a partir da Espectroscopia de Mössbauer para vidros produzidos a partir do aquecimento em forno elétrico.

Amostra	$\Delta 1$ (mm/s)	d 1 (mm/s)	AR1 (%)	$\Delta 2$ (mm/s)	d 2 (mm/s)	AR2 (%)
40% Fe ₂ O ₃	2,53	1,05	11	0,83	0,40	89
45% Fe ₂ O ₃	2,49	1,03	13	0,84	0,39	87
50% Fe ₂ O ₃	2,45	1,06	16	0,66	0,44	84

Nota-se que mesmo considerando que a matéria-prima de partida para obtenção destes vidros seja a ferrita, e, portanto com 100% de Fe³⁺ em sua estequiometria inicial, quando o vidro é obtido, observa-se a presença de íons de Fe²⁺ no vidro. Observa-se também, que o percentual de Fe²⁺ é bem menor do que nos vidros produzidos em fornos de microondas, mas mesmo assim há uma redução no estado de valência do ferro.

De acordo com os resultados obtidos, foi comprovado que vidros fosfatos de ferro produzidos em forno de microondas apresentam teores de Fe²⁺ superiores em relação aos vidros de mesma composição, produzidos em forno elétrico.

Assim sendo, foram levantadas duas hipóteses para explicar o fato.

A primeira hipótese é que a redução do estado de valência do Fe nos vidros produzidos em forno de microondas possa estar vinculada à existência de uma atmosfera redutora no local, já que nesse processo o cadinho é mantido tampado durante o aquecimento para evitar perdas térmicas, e o material de partida (precursor) do P₂O₅ é o [(NH₄)₂HPO₄], ocorrendo então a seguinte reação de decomposição:

O gás NH₃ liberado durante o aquecimento, pode ser o responsável pela redução do estado de valência dos íons Fe³⁺. No caso do aquecimento em forno elétrico este efeito seria minimizado, pois não há uma restrição física que impeça a exaustão do gás NH₃, e, portanto, a atmosfera local durante a fusão não é redutora.

Para testar a veracidade desta hipótese, foram obtidos no forno elétrico vidros com as mesmas composições e com condições semelhantes aos obtidos em forno de microondas, sendo que na etapa de aquecimento, foi utilizada uma tampa de alumina para garantir o confinamento do gás liberado, criando assim uma atmosfera redutora.

Estes vidros foram analisados por espectroscopia Mössbauer e os seguintes resultados foram obtidos:

A Figura 67 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $50\text{Fe}_3\text{O}_4$. $50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico com tampa sobre o cadinho.

Figura 67: Espectroscopia Mössbauer do vidro $50\text{Fe}_3\text{O}_4$. $50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

A Figura 68 mostra a curva referente à espectroscopia Mössbauer para um vidro $50\text{Fe}_2\text{O}_3$. $50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico com tampa sobre o cadinho.

Figura 68: Espectroscopia Mössbauer do vidro $50\text{Fe}_2\text{O}_3$. $50\text{P}_2\text{O}_5$ obtido em forno elétrico.

Na Tabela 6 são apresentados valores referentes a estas análises.

Tabela 6: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos a partir da Espectroscopia de Mössbauer para vidros produzidos a partir do aquecimento em forno elétrico, mantendo uma tampa sobre o cadinho durante o aquecimento.

Amostra	$\Delta 1$ (mm/s)	d 1 (mm/s)	AR1 (%)	$\Delta 2$ (mm/s)	d 2 (mm/s)	AR2 (%)
50% Fe ₃ O ₄	2,27	1,24	37	0,89	0,38	63
50% Fe ₂ O ₃	2,19	1,20	14	0,88	0,38	86

Portanto, observa-se que nas condições de trabalho a mudança de atmosfera no processo de aquecimento auxilia brandamente na redução da valência do ferro. Assim sendo, não podemos afirmar que esta atmosfera é a principal causa da alteração na valência dos átomos de ferro observados em vidros produzidos em fornos de microondas.

A segunda hipótese é a influência da taxa de aquecimento e do tempo em que o material permanece no estado líquido após a fusão. No processo em forno elétrico, o material é aquecido com taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de fusão e permanece nesta temperatura cerca de 1h para afinagem e homogeneização, enquanto que no processo em forno de microondas, a taxa de aquecimento é de 50°C/min e o líquido é vertido quase que imediatamente após a fusão.

De acordo com Ray et alli [26] para vidros fosfatos de ferro preparados em fornos elétricos, há um acréscimo de Fe²⁺ em função do tempo mantido durante a temperatura de fusão (no caso 1200°C) e o mesmo comportamento se observa para o teor de Fe²⁺ para a temperatura de fusão (aumentando-se a temperatura de fusão observa-se um teor maior de Fe²⁺).

No presente trabalho, considerando que o tempo de permanência na temperatura de fusão quando o líquido é obtido a partir da exposição em microondas é relativamente menor quando comparado ao processo realizado em um forno elétrico, esperava-se obter um teor de Fe²⁺ menor no caso do processo em forno de microondas. No entanto, observou-se o oposto, demonstrando que um outro efeito relacionado à exposição em microondas se sobrepõe ao efeito já reportado por Ray. Para a explicação deste fenômeno propomos o seguinte mecanismo:

Considere o princípio da exclusão de Linus Pauling e a regra da distribuição de Hund para o elemento ${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.4s^2.3d^6$. Os orbitais em um átomo são agrupados em subcamadas e, na ausência de qualquer campo magnético de força externo, como no processo em forno elétrico, todos os orbitais de uma mesma

subcamada têm a mesma energia. No processo em forno de microondas, devido à interação das radiações eletromagnéticas há a atuação de um campo de força externo que poderia perturbar o orbital 3d como se fosse um campo ligante. Como a subcamada d está incompleta, a perturbação afeta o estado de energia dos elétrons desta subcamada. Para que os elétrons retornem ao seu estado inicial de menor energia é necessário o preenchimento eletrônico para a energia da subcamada d retornar ao equilíbrio, influenciando assim a cinética de uma reação de oxi-redução.

Durante o processo de fusão, o estado de equilíbrio de oxi-redução do ferro altera-se durante a fusão, e este processo é dado pelas seguintes reações:

O oxigênio O^{2-} é instável e reage facilmente com Fe^{3+} até atingir o equilíbrio. Esta reação produz gás O_2 que escapa do ambiente, e reduz a valência dos íons de ferro como é descrito na reação acima. Devido ao curto tempo de fusão, a reversão da reação não se completa, alterando o equilíbrio eletro-químico, fazendo com que tenhamos um aumento considerável no teor de Fe^{2+} para os vidros produzidos em fornos de microondas.

No processo em forno elétrico, a ausência de um campo eletromagnético, faz com que todas as subcamadas energéticas permaneçam em equilíbrio e, portanto, não existem perturbações energéticas. Assim sendo, a redução depende apenas da reação reversível descrita acima. Com o elevado tempo de homogeneização da amostra, a reação de oxi-redução entra em equilíbrio, preservando o estado de valência da estequiometria inicial, aumentando ligeiramente o teor de Fe^{2+} nos vidros obtidos.

5. Conclusões.

Vidros fosfatos de ferro foram produzidos por aquecimento em fornos de microondas a partir da fusão de uma mistura de ferrita (Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4) e fosfato de amônia dibásico $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.

O aquecimento em fornos de microondas permite atingir a temperatura de fusão dos precursores em torno de 35 minutos, tornando o processo mais rápido e econômico que em fornos elétricos.

Os vidros com composições nominais $40\text{Fe}_3\text{O}_4.60\text{P}_2\text{O}_5$, $45\text{Fe}_3\text{O}_4.55\text{P}_2\text{O}_5$, $50\text{Fe}_3\text{O}_4.50\text{P}_2\text{O}_5$ e $55\text{Fe}_3\text{O}_4.45\text{P}_2\text{O}_5$ (% em mol) produzidos em forno de microondas apresentaram teores de Fe^{2+} superiores em relação ao teor estequiométrico da magnetita, havendo uma considerável redução da valência dos íons de ferro. Vidros de mesma composição produzidos em forno elétrico apresentam teores de Fe^{2+} e Fe^{3+} compatíveis com o teor estequiométrico da magnetita.

Os vidros com composição $55\text{Fe}_3\text{O}_4.45\text{P}_2\text{O}_5$ (% em mol) produzidos em fornos elétricos, apresentaram a formação de sextetos nucleares contendo 21% de uma fase $\text{Fe-}\alpha$.

Os vidros com composições nominais $40\text{Fe}_2\text{O}_3.60\text{P}_2\text{O}_5$, $45\text{Fe}_2\text{O}_3.55\text{P}_2\text{O}_5$ e $50\text{Fe}_2\text{O}_3.50\text{P}_2\text{O}_5$ (% em mol) produzidos em forno de microondas apresentaram teores de Fe^{2+} em torno dos 30%, valor que difere da estequiometria inicial da ferrita, comprovando que no processo de aquecimento por microondas ocorre uma considerável redução da valência dos íon de ferro. Vidros de mesma composição produzidos em forno elétrico apresentaram uma ligeira redução no estado de valência do ferro e uma predominância de Fe^{3+} em torno de 90%.

Após a cristalização dos vidros, observou-se a presença das fases FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, com diferentes teores dependendo das condições do tratamento térmico para cristalização.

Amostras cristalizadas a partir de vidros produzidos em forno de microondas apresentam como fases principais $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, salientando o aumento de teores de Fe^{2+} para estes vidros. Amostras cristalizadas a partir de vidros produzidos em forno elétrico apresentam predominantemente as fases FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ o que comprova que a redução da valência dos íons Fe nesses vidros é menor do que no processo por microondas.

Para vidros produzidos em forno elétrico com teores mais elevados de ferro, como nas amostras contendo 55% em mol de Fe_2O_3 , as fases $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ predominam juntamente com FePO_4 e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

O fato de que os vidros produzidos em fornos de microondas apresentem maiores teores de Fe^{2+} pode estar vinculado a uma alteração da cinética da reação de oxi-redução induzida pelo campo de força externo vinculado à exposição das microondas ou a diferentes taxas de aquecimento dos materiais. A radiação eletromagnética das microondas faz com que os íons de ferro fiquem perturbados na subcamada d alterando seu estado de energia. Com isso, é necessário um preenchimento eletrônico para a subcamada retornar ao estado de menor energia, e a reação $4Fe^{3+} + 6O^{2-} \Leftrightarrow 4Fe^{2+} + 3O_2 + 8e^-$ completa o processo fazendo com que o instável O^{2-} reaja com o Fe^{3+} , produzindo O_2 gasoso e reduzindo a valência do ferro.

No processo em forno elétrico, não existe tal perturbação e, portanto, a redução depende apenas da reação reversível descrita acima. Com o elevado tempo de homogeneização da amostra, a reação de oxi-redução entra em equilíbrio, preservando o estado de valência da estequiometria inicial, aumentando apenas ligeiramente o teor de Fe^{2+} nos vidros obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 – História do vidro. Acesso: 12 / 07 / 2006.
<<http://www.vidroline.com.br/histvidro.htm>>
- 2 – Curiosidades do vidro. Acesso: 12 / 07 / 2006.
<http://www.achetudoeregiao.com.br/lixo_recicle/vidro_sua_historia.htm>
- 3 – Tecnologia dos vidros. Acesso: 12 / 07 / 2006.
<<http://www.usp.br/fau/deptecnologia/docs/bancovidros/histvidro.htm>>
- 4 – ZANOTTO, E. D. Vidros de 4.000aC a 2.000dC. Engenharia de Materiais, V.1, n.1 p. 33-36, 1989
- 5 – GONZALEZ-OLIVER, C.J.R; JAMES, P.F; **CRYSTAL NUCLEATION AND GROWTH IN $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ GLASS**. Journal of Non-Crystalline Solids V. 38-39, (1980) 699-704.
- 6 – ZALLEN, R. **THE PHYSICS OF AMORPHOUS SOLIDS**. Jonh Wiley, N.Y.,1983.
- 7 – ZACHARIASEN, W. H.; **THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS**. Journal of Am. Chemistry Soc. V. 54 (1932) 3841-3851.
- 8 – PAUL, A. **CHEMISTRY OF GLASSES**. 1ªedição New York, N.Y., Chapman and Hall, (1982).
- 9 – RAWSON, H.; **PROPERTIES AND APLICATIONS OF GLASS**. New York, N.Y., Elsevier Sc. Public. Comp. (1980).
- 10 – GOLDSCHMIDT, V. M.; **CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMICAL CONSTITUTION**. Transf. Faraday Soc. V.25 p. 253-283, (1929).
- 11 – PLUMAT, E.; **LA FORMACION DE SYSTÈMES PSEUDO-VITREUX ET PSEUDO-CRISTALLINS**. Si. Ind. V. 32 p. 5-13, (1967).
- 12 – HAGG, G. **THE VITREOUS STATE**. Journal of Chem. Phys., v.3, p. 42-49, (1935).
- 13 – COOPER, A. R. **ZACHARIASEN'S RULES, MADELUNG CONSTANT, AND NETWORK TOPOLOGY**. Phys. Chem. Glasses. V.19, p.60-68 (1978).
- 14 – VLACK, V. **PRINCIPIOS DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**. 4ª ed. Atualizada, editora Campus(1978).
- 15 – SENE, F. F., **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS DE BÁRIO E POTÁSSIO PARA APLICAÇÕES COMO MATRIZ HOSPEDEIRA DE ÍONS DE TERRAS RARAS**. Tese de Doutorado, IPEN SP (2002).
- 16 – VAN WAZER, J. R., **PHOPHOROUS AND ITS COMPOUNDS**. V.1 N.Y., Interscienc. (1958).
- 17 – SALES, B. C. **LEAD-IRON PHOSPHATE GLASS: A STABLE STORAGE MEDIUM FOR HIGH-LEVELNUCLEAR WASTE**. Science. V.226, p. 45-48, (1984).

- 18 – KARABULUT, M., DAY, D. E., BROW, R. K., **MOSSBAUER AND IR INVESTIGATIONS OF IRON ULTRAPHOSPHATE GLASSES**, Graduate center for materials research, 222 Mc Nutt Hall. Journal of non-crystalline solids 328 (2003) 199-206.
- 19 – GHUSSN, L; **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATOS E FERROFOSFATOS UTILIZADOS COMO MEIO PARA IMOBILIZAÇÃO DE U_3O_8** . Tese de Doutorado, IPEN SP (2005).
- 20 – EL-ATI, M. I., **ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND OPTICAL PROPERTIES OF GAMMA-IRRADIATED NIOBIUM PHOSPHATE GLASSES**. Journal of Mat. Sci. V.35, p 6175-6180, (2000).
- 21 – SUN, K.H. **FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION**. Journal of Am. Cer. Soc. V. 30, p.277-281, (1947).
- 22 – DONALD, I. W., **PREPARATION, PROPERTIES AND CHEMISTRY OF GLASS – AND GLASS-CERAMIC-TO-METAL SEALS AND COATINGS**. Journal of Mat. Sci. V. 28, p.3639-3642, (1993).
- 23 – ANVARI, S. F. HOGARTH, C.A. **ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ZINC-BARIUM PHOSPHATE GLASSES**. Journal Mat. Sci. V.26, p.3639-3642, (1991).
- 24 – PYARE, R. **LEACHABILITY OF ZINC IONS FROM TERNARY PHOSPHATE GLASSES**. Journal Mat. Sci. V.38, p.2079-2086, (2003).
- 25 – REIS, S. T. **DURABILIDADE QUÍMICA DE VIDROS SINTERIZADOS À BASE DE FOSFATO DE FERRO E CHUMBO**. Tese de Doutorado, IPEN SP (1999).
- 26 – RAY, C. S.; DAY, D. E.; KARABULUT, M.; MARASINGHE, G.; FANG, X. **EFFECT OF MELTING TEMPERATURE AND TIME ON IRON VALENCE AND CRYSTALLIZATION OF IRON PHOSPHATE GLASSES**, Department of Physics and the Graduate center for materials research, University of Missouri-Rolla. Journal of non-crystalline solids 249 (1999) 1-16.
- 27 – KARABULUT, M.; DAY, D. E.; MARASINGHE, G. K. **PROPERTIES AND STRUCTURE OF VITRIFIED IRON PHOSPHATE NUCLEAR WASTEFORMS**, Department of Physics and the Graduate center for materials research, 301 Straumanis Hall.
- 28 - DAY, D.; PIVAC, B.; MOGUS-MILANKOVIC, A. **IRON VALENCE AND COORDINATION IN PHOSPHATE GLASSES AS STUDIED BY OPTICAL SPECTROSCOPY**, Journal of non-crystalline solids 226 (1998) 41-46
- 29 – THOUSTENSON, T. CHOU, W. **COMPOSITES PART A** . 30. 1055. (1999).

- 30 – MARTINELLI, J. R., GHUSSN, L. **A NOVEL METHOD TO PRODUCE NIOBIUM PHOSPHATE GLASSES BY MICROWAVE HEATING.** IPEN, CNEN, SP. Journal of Materials Science 39 p. 1371-1376, (2004).
- 31 – VAUCHER, S. **TOWARDS INDUSTRIAL MICROWAVE SINTERING,** Thun, EMPA materials science and technology Feuerwerkerstrasse 39 CH 3602, Switzerland.
- 32 – MICHAEL, D. MINGOS, P. **ADVANCED MATERIALS.** Adv. Mat. 5 (11) p.857 (1993).
- 33 – VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M. RAO, V. **A NOVEL METHOD OF PREPARATION INORGANIC GLASSES BY MICROWAVE IRRADIATION,** Indian Institute of Science, Bangalore 560-012 (2000).
- 34 – KNOX, M. P., COPLEY, G. J. **GLASS TECHNOLOGY,** 38 (1997) 91.
- 35 – DAY, D. E.; KARABULUT, M. **STRUTURAL FEATURES OF IRON PHOSPHATE GLASSES.** University of Missouri-Rolla. Journal of non-crystalline solids 222 (1997) 144-152.
- 36 – ZACHARIASEN, W. H. (1983), **JOUNAL OF AM. CER. SOC.** 54 (1983).
- 37 – GUNTHER K. WERTHEIM, **MÖSSBAUER EFFECT: PRINCIPLES AND APPLICATIONS** -, Academic Press (1964).
- 38 – HANS FRAUENFELDER, **THE MÖSSBAUER EFFECT** -, W.A. Benjamin, Inc. (1962).
- 39 – DANON, J.; GORDON AND BREACH. **LECTURES ON THE MÖSSBAUER EFFECT,** Science Publishers (1968).

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.