UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS VIDROS FLUOROFOSFATOS A BASE DE $In(PO_3)_3$

CARLA MINUTTI MOYA GEORGES

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

USP/IFSC/SBI

8-2-001418

OK

São Carlos – São Paulo
2001

Georges, Carla Minutti Moya

"Preparação e Caracterização Estrutural dos Vidros Fluorofosfatos a base de $In(PO_3)_3$"/ Carla Minutti Moya Georges – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001 – páginas: 83
Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

1.: Preparação dos vidros, 2. $In(PO_3)_3$, 3. Análise Térmica
I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil
Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777 *e-mail: wladerez@if.sc.usp.br*

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE *CARLA MINUTTI MOYA GEORGES*, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/09/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **YOUNÈS MESSADDEQ** (Orientador) – UNESP / Araraquara

---

Prof. Dr. **JOSÉ PEDRO DONOSO GONZALEZ** – IFSC / USP

Prof. Dr. **OSCAR PEITL FILHO** - UFSCar

Dedico,

Ao meu pai, João, pelo seu exemplo de força de vontade e coragem durante toda a vida. Agradeço, pelo amor, carinho e apoio constantes durante seu período entre nós.

Agradeço,

Ao meu marido, Elias, pelo incentivo, apoio, compreensão, carinho e, principalmente, pelo amor dedicado a mim.

À minha mãe, Diva, pela forma carinhosa e amorosa que sempre se preocupou com minha vida e com o andamento deste trabalho.

À minha irmã Cristiane, meu "irmão" Luis e à minha sobrinha Ana Lya, que de uma forma ou de outra sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq, pela orientação, compreensão e apoio a mim dispensados.
- Aos amigos do Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP/Araraquara, pelo apoio durante o trabalho e principalmente pelos momentos de descontração e amizade: Juliana, Luciana, Marcelo (Prexeca), Celsinho, Marquinho, Luciano (Tatu), Fábia, Sílvia, Daniela e Audísio (Ceará).
- Aos amigos do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNESP/Araraquara, pela ajuda no trabalho: Juliana Flor, Aninha e principalmente Serginho, pela ajuda na utilização da autoclave .
- Aos alunos e professores do Laboratório de Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos pelas medidas de Análise Térmica.
- Aos alunos e professores do Laboratório de Semicondutores do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pelas medidas de Raman.
- Aos alunos e professores do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Física da USP/São Carlos pelas medidas de RMN ^{31}P. Em especial ao amigo Caio pela execução das medidas e pelas valiosas discussões durante todo o trabalho.
- Ao Ricardo e à Neide, do Instituto de Química da UNESP/Araraquara, pelas medidas de Difração de Raios X.
- Às secretárias da Interunidade, Érica e Wladerez.
- À amiga Daniela Grando pela amizade de longos 6 anos e pela ajuda imprescindível e constante durante este trabalho.
- Ao amigo Audísio, pela amizade, apoio e ajuda constantes durante este trabalho.

- Às amigas Gisele e Emília pela amizade, diversão e confiança, não apenas durante os anos de mestrado, mas por todos os anos de convivência.
- Às amigas Jú Flor, Dani Modé e Gi Gasparoto pela amizade e por me acolherem em Araraquara.
- Aos eternos "amigos do 4º ano" por todos os momentos de felicidade em que estivemos juntos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....i

LISTA DE TABELAS.....iii

RESUMO.....iv

ABSTRACT.....v

Capítulo 1

INTRODUÇÃO.....1

1.1 – Vidros: Histórico.....1

1.2 – Formação Vítrea.....2

1.2.1 – Critérios.....2

1.2.2 – Condições Termodinâmicas e Cinéticas.....3

1.2.2.1 – Nucleação.....6

1.2.2.2 – Crescimento.....8

1.3 – Fluorofosfatos.....9

1.4 – Motivação do Trabalho.....12

1.5 – Objetivos.....15

Capítulo 2

TÉCNICAS UTILIZADAS E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....16

2.1 – Análise Térmica (DSC).....16

2.1.1 – Tg.....19

2.1.2 – Tx e Tp.....20

2.1.3 – Tf e Tm.....21

2.2 – Difração de Raios X.....21

2.3 – Espectroscopia Vibracional.....25

2.3.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho.....26

2.3.2 – Espalhamento Raman.....27

2.4 – Ressonância Magnética Nuclear.....28

Capítulo 3

SISTEMA VÍTREO ESTUDADO.....31

3.1 – Introdução.....31

3.2 – Preparação e Caracterização: $In(PO_3)_3$ e $InPO_4$.....32

3.2.1 – Escolha da Metodologia de Preparação do $In(PO_3)_3$.....32

3.2.2. – Síntese e Caracterização do $In(PO_3)_3$.....33

3.2.2.1 – Síntese.....33

3.2.2.2 – Caracterização.....37

3.2.3 – Síntese e Caracterização do $InPO_4$.....39

3.2.3.1 – Síntese.....39

3.2.3.2 – Caracterização.....40

3.3 – Preparação dos Vidros.....42

3.4 – Sistema Vítreo Estudado.....43

3.5 – Caracterização dos Vidros Estudados.....44

3.5.1 – Difração de Raios X (DRX).....45

3.5.2 – Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....45

3.6 – Estabilidade Térmica dos Vidros.....50

3.7 – Efeito do Cátion na Formação Vítrea.....55

Capítulo 4

ESTUDO ESTRUTURAL DOS VIDROS.....56

4.1 – Introdução.....56

4.2 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....57

4.3 – Espalhamento Raman.....60

4.4 – Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P.....65

Perspectivas.....75

Conclusões.....76

Referências Bibliográficas.....78

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 – Diagrama de temperatura....4

Figura 1.2 – Velocidades de crescimento e nucleação....7

Figura 1.3 – Composições obtidas no sistema vítreo $BaO-Ga_2O_3-GeO_2$....13

Capítulo 2

Figura 2.1 – Instrumento DSC....17

Figura 2.2 – Curva típica DSC/processo endotérmico....18

Figura 2.3 – Curva típica DSC....19

Figura 2.4 – Determinação de Tg....20

Figura 2.5 – Determinação de Tx e Tp....21

Figura 2.6 – Difratograma de Raios X da amostra vítrea BI-3....22

Figura 2.7 – Dispersão da luz branca....23

Figura 2.8 – Difração em uma rede plana....24

Figura 2.9 – Difração de Raios X por camadas sucessivas....25

Figura 2.10 – Registro que mostra os três sinais de ressonância....30

Capítulo 3

Figura 3.1 – Diagrama de composições vítreas....31

Figura 3.2 – Fluxograma de preparação do $In(PO_3)_3$....35

Figura 3.3 – Possibilidades de formação do cristal e dos vidros de $In(PO_3)_3$....37

Figura 3.4 – Difratograma de Raios X do composto $In(PO_3)_3$....38

Figura 3.5 – Fluxograma de preparação do $InPO_4$....40

Figura 3.6 – Difratograma de Raios X do composto $InPO_4$....41

Figura 3.7 – Fluxograma de preparação dos vidros....43

Figura 3.8 – Diagrama de composições vítreas....44

Figura 3.9 – Difratogramas das amostras do sistema binário....45

Figura 3.10 – DSC da amostra BI-3....47

Figura 3.11 – Pico endotérmico entre 770ºC e 811ºC....48

Figura 3.12 – TGA da amostra BI-3....49

Figura 3.13 – DSC: estudo da variação da taxa de aquecimento....49

Figura 3.14 – Gráfico (Tx-Tg) x % $In(PO_3)_3$....54

Capítulo 4

Figura 4.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho....58

Figura 42 – Espalhamento Raman – região1....61

Figura 4.3 – Espalhamento Raman – região2....62

Figura 4.4 – Unidades estruturais básicas dos vidros fosfatos....66

Figura 4.5 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P....67

Figura 4.6 – Desvios químicos das amostras estudadas....68

Figura 4.7 – Representação da cadeia em forma de hélice do $(PO_3)_n$....69

Figura 4.8 – Representação de metade da cela unitária de $In(PO_3)_3$....70

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1 – Comparativa das propriedades dos vidros flurindatos, fosfatos.....12

Capítulo 3

Tabela 3.3 – Composições vítreas das amostras do sistema binário $In(PO_3)_3$-BaF_2.....44

Tabela 3.2 – Temperaturas características dos vidros estudados.....47

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Atribuições relativas às bandas dos vidros estudados.....60

Tabela 4.2 – Atribuições relativas às bandas dos vidros estudados.....64

Tabela 4.3 – Valores dos desvios químicos das amostras estudadas.....68

RESUMO

Nos últimos anos os vidros fluorofosfatos foram e continuam sendo bastante estudados. Tais vidros podem ser comparados em muitos aspectos aos vidros fluoretos, bastante utilizados para dispositivos operando no infravermelho.

Os vidros fluoretos exibem baixo índice de refração, baixa viscosidade e podem apresentar alta transmissão na região de infravermelho, porém, apresentam grande tendência à devitrificação.

Já os vidros fluorofosfatos são geralmente mais estáveis contra a devitrificação comparados aos vidros fluoretos. As aplicações tecnológicas dos sistemas fluorofosfatos envolvem a produção de vidros ópticos e cabos de fibras para aplicações médicas, além do uso de fibras na industria automotiva.

Neste trabalho, a intenção foi produzir e caracterizar vidros de fluorofosfatos a base de $In(PO_3)_3$ ainda não relatados na literatura. Assim, foi desenvolvido um método de preparação do composto de partida $In(PO_3)_3$ e este foi caracterizado através de Difração de Raios X. Foi realizado um estudo sistemático do sistema vítreo binário $In(PO_3)_3$ - BaF_2. Estes vidros foram caracterizados através de diferentes técnicas, tais como, DRX, IV, Espalhamento Raman e RMN ^{31}P. Considerando os resultados obtidos, foram identificadas as melhores composições vítreas para a fabricação de janelas operando no infravermelho médio.

ABSTRACT

In the last decade, fluorophosphate glasses have been extensively studied. Such glasses can be compared in many aspects with fluoride glasses, which are used for devices operating in the infrared window. They show low refractive index, low viscosity and can present high transmission in the infrared range depending on the composition.

On the other hand, fluorophosphate glasses are generally more stable against the devitrification compared to fluoride glasses. The technological applications field of the fluorophosphate systems involves optical glass production, design of optical fibers for medical applications such as automotive industry uses.

In this work, it was intended to produce and to characterize fluorophosphate glasses based on $In(PO_3)_3$, still not related in literature. In this sense, a new route to synthesized $In(PO_3)_3$ was developed and it was characterized by X-ray diffraction. It was carried out a systematic study of the binary system $In(PO_3)_3$ - BaF_2. The glass samples were characterized using differents techniques, such as, X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopies and ^{31}P NMR. From this results, the best glass compositions were chosen to manufacture optical windows operating in the infrared region.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Vidros: Histórico

A palavra vidro era utilizada para se referir a materiais brilhantes e transparentes. Quartzo porfírico e outras rochas extrusivas solidificaram-se em vidros naturais após resfriamento rápido. É relatado que o vidro mais antigo feito pelo homem foi obtido por volta de 2000 a.C. no Egito. Nesta época muitos materiais foram descobertos e o vidro foi o primeiro a ser usado como peça decorativa. Não tardando, ele foi empregado para o uso em janelas. Estudos realizados no início do século mostraram relações existentes entre suas propriedades ópticas e sua composição.

Para o vidro há várias definições, como: "líquido super resfriado", "sólido não cristalino" e a definição dada pela ASTM (American Society for Testing and Materials) que diz que "Vidro é um produto inorgânico, sólido, obtido do resfriamento de uma massa fundida de modo a evitar-se a cristalização". Porém esta definição é falha quando

restringe o tipo de material usado para se obter vidro como também seu método de preparação. A definição mais clara é dada por Zarzycki[1] que classifica o vidro como um "sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea". É este fenômeno que diferencia o comportamento dos vidros de outros materiais também amorfos.

1.2 – Formação Vítrea

1.2.1 – Critérios

Alguns critérios foram propostos na literatura para predizer a formação vítrea em sistemas óxidos. De acordo com Sun[2], a formação vítrea pode ser atribuída à forças de ligação E_b. E_b é definido como E_d / CN, onde E_d é a energia de dissociação de átomos gasosos e CN é o número de coordenação do cátion. De acordo com Rawson[3] a formação vítrea é melhor dita usando a fórmula E_b / Tf, onde Tf é a temperatura de fusão, considerando que para sistemas formadores de vidro E_b / Tf > 0,05. Stanworth[4] mostrou que os óxidos formadores de vidro possuem cátions com eletronegatividade entre 1,90 e 2,20. Dietzel[5] propôs que a força do campo Z / d^2 é o parâmetro crítico, onde Z é a carga do cátion e d a distância entre o cátion e o oxigênio. Baldwin e Mackenzie[6] mostraram que o critério de Sun pode ser aplicado aos sistemas de vidros fluoretos. Poulain[7] propôs critérios energéticos e estruturais para a formação de vidros em sistemas iônicos e mostrou que o raio do cátion ou do ânion é um fator decisivo.

Junto a esses critérios baseados mais ou menos termodinamicamente, Soga[8] propôs uma aproximação mais cinética, considerando a viscosidade do fundido. Ele mostrou que para vários sistemas óxidos e também um sistema baseado em $ZnCl_2$, existe uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade do líquido e a razão de

resfriamento mínima requerida para formar um vidro, num sentido de que líquidos mais viscosos requerem menores razões de resfriamento.

1.2.2 – Condições Termodinâmicas e Cinéticas

Regras baseadas nas razões dos tamanhos dos átomos, força das ligações ou outras características estruturais servem para certos grupos de materiais, mas não para todos. Tais aproximações são insatisfatórias, pois a formação vítrea é um fenômeno cinético: até mesmo sílica seria cristalizada se resfriada lentamente, e a água seria vitrificada se resfriada rapidamente. A resposta para se um dado material é ou não formador de vidro não é "sim" ou "não" apenas. A resposta é sempre "sim, no princípio", porque qualquer líquido seria um formador de vidro se resfriado rapidamente.

Analisando a Figura 1.1 notamos que abaixo do ponto *"b"* ocorre a cristalização, resultando no volume *V* do material seguindo a extensão do estado de equilíbrio do líquido para temperaturas abaixo da temperatura de fusão (Tf). Esta extensão, chamada de estado de líquido super resfriado, tem um aumento de energia interna correspondente ao estado cristalino. Por este motivo, o líquido super resfriado está num equilíbrio metaestável em relação ao cristal. A cinética de mudança para o estado cristalino, entretanto, está inativa por causa da barreira de energia envolvida na nucleação/cristalização. A temperatura é alta o suficiente e a viscosidade é baixa o suficiente que apenas um pequeno decréscimo na temperatura próximo a Tf causa um rearranjo espontâneo da estrutura atômica característica do líquido.

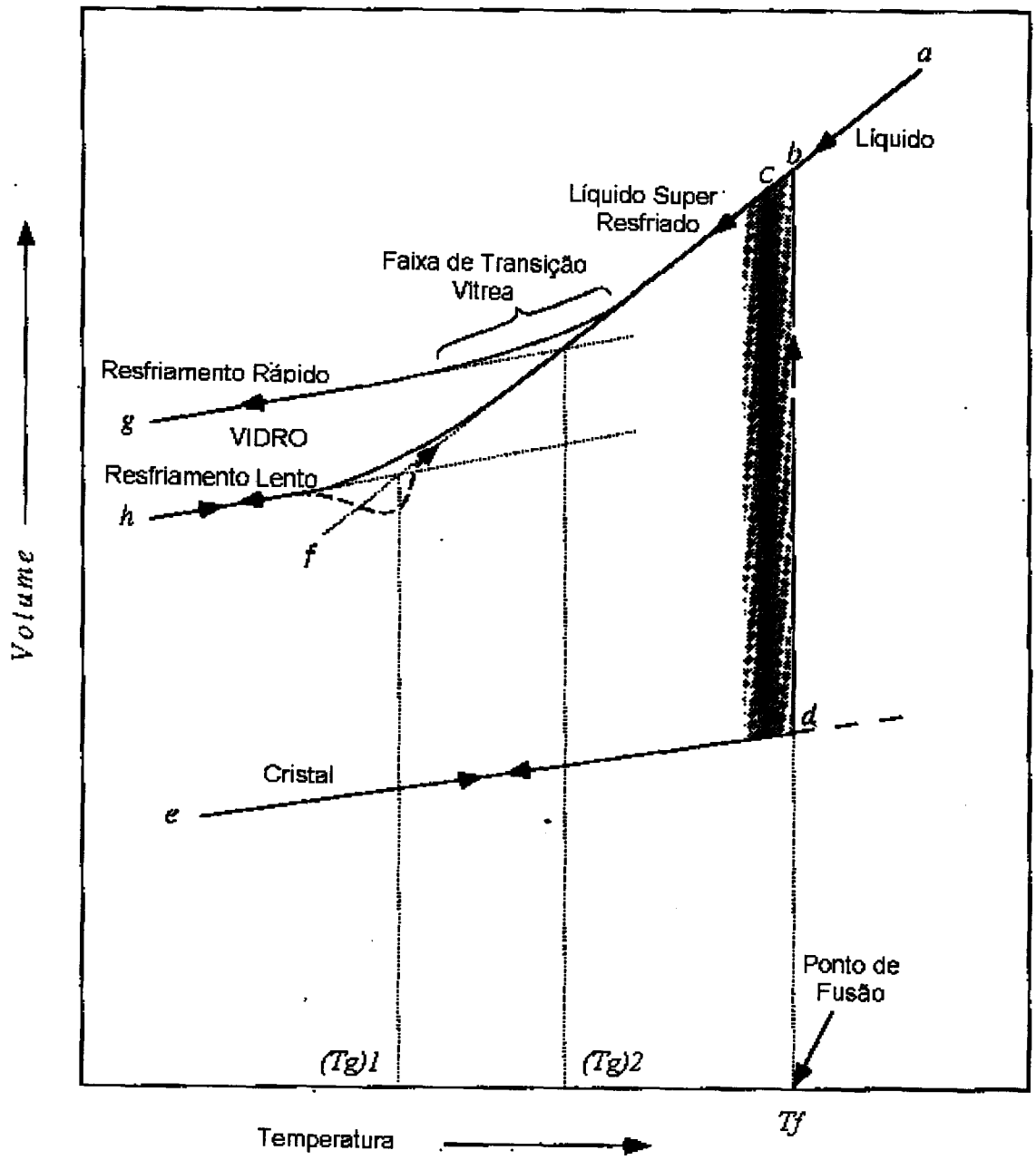

Figura 1.1 – Diagrama de temperatura para um fundido formador de vidro[9].

Assim, para um tratamento termodinâmico, a linha de líquido super resfriado pode continuar a ser tratada como uma linha de líquido em "equilíbrio". Sob resfriamento continuado a situação não permaneceria para sempre, pois o resfriamento causa contração no *"volume livre"*. Este volume geralmente é considerado maior, em proporção,

que o restante do volume atômico. Quantitativamente, pode-se argumentar que esta contração rápida do *volume livre* causa um aumento enorme na viscosidade. Já que a viscosidade (η) está relacionada à mobilidade (β) (reação Stokes-Einstein, onde $\beta = 1/6 \pi\eta r$; com r = raio atômico), é claro que a "espontaneidade" no rearranjo da estrutura torna-se cada vez mais difícil com a diminuição da temperatura. Assim, o volume começa a desviar-se para a linha de líquido super resfriado. A temperatura correspondente a esta situação é o início da faixa de transição vítrea.

Um novo estágio aproxima-se quando a mobilidade iônica (ou atômica) está tão baixa que o rearranjo da estrutura que ocorre por tempo prático é imperceptível. A temperatura agora é a do final da faixa de transição vítrea. Para todas finalidades práticas, o material foi totalmente transformado em um vidro (sólido). Apesar do fato de que o vidro parece estar em "equilíbrio", a verdade é que ele está continuamente se "esforçando" para aproximar-se da linha de líquido em "equilíbrio". O vidro é, portanto, instável em relação ao líquido.

A interseção das linhas de líquido e estado vítreo é chamada Tg, denominada como a temperatura na qual a estrutura do líquido super resfriado é instantaneamente congelada na forma vítrea, ou seja, quando a vidro passa de seu estado viscoelástico para o estado sólido. Se um impulso de temperatura é aplicado, o rearranjo estrutural ocorre como um resultado das propriedades físicas que são provavelmente alteradas com o tempo. No estado vítreo, o rearranjo estrutural está tão lento que as propriedades não mudam como função do tempo e no estado de líquido super resfriado, as propriedades mudam muito rapidamente para serem detectadas por um instrumento de medidas. É somente então na faixa de transição vítrea que a temperatura relaxa a uma razão perceptível, e consequentemente, as propriedades mudam.

Bem, a cristalização de um líquido é resultado de dois processos elementares: nucleação e crescimento.

1.2.2.1 – Nucleação Homogênea:

A barreira para nucleação surge da energia interfacial (ΔG_s) entre as fases do líquido e do cristal. A mudança da energia livre (ΔG) de um cristal esférico para um raio r é dada por:

$$\Delta G = - (4\pi/3)\, r^3\, \Delta G_v + 4\pi\, r^2\, \Delta G_s \qquad (1.1)$$

onde ΔG_v é a diferença na energia livre entre um volume unitário do cristal e do líquido. O segundo termo desta equação corresponde à formação de uma interface sólido/líquido. Quando r é pequeno, r^2 predomina sobre r^3, fazendo com que ΔG seja positivo e o núcleo se dissocie. No caso inverso ΔG torna-se negativo e o núcleo aumenta, podendo resultar num cristal.

Há um raio crítico rc, abaixo do qual o núcleo não pode aumentar. Este valor é obtido quando a derivada de ΔG em relação a r é zero:

$$rc = - \Delta G_s / \Delta G_v \qquad (1.2)$$

A barreira termodinâmica $\Delta Gmáx = W$ é dada por:

$$W = 16\pi\, (\Delta G_s)^3 / 3\, (\Delta G_v)^2 \qquad (1.3)$$

A formação de núcleos intervém nos fenômenos de difusão através da interface. A velocidade de nucleação é:

$$I \propto exp\ (-W/RT)\ exp\ (-\Delta G'/RT) \qquad (1.4)$$

onde $\Delta G'$ é a energia de ativação da difusão. A velocidade de nucleação *I* depende de dois fatores, termodinâmico (*W*) e cinético ($\Delta G'$), que variam em sentidos opostos: quando *T* diminui, *W* diminui e a viscosidade aumenta e a curva *I* passa por um máximo.

Analisando a Figura 1.2 podemos notar que se a nucleação dos cristais ocorre facilmente, o volume diminui descontinuamente até a temperatura de líquido (*Tl*). Por outro lado, o líquido permanece em equilíbrio metaestável até alcançar a temperatura de transição vítrea (Tg), onde o rearranjo estrutural é cineticamente interrompido.

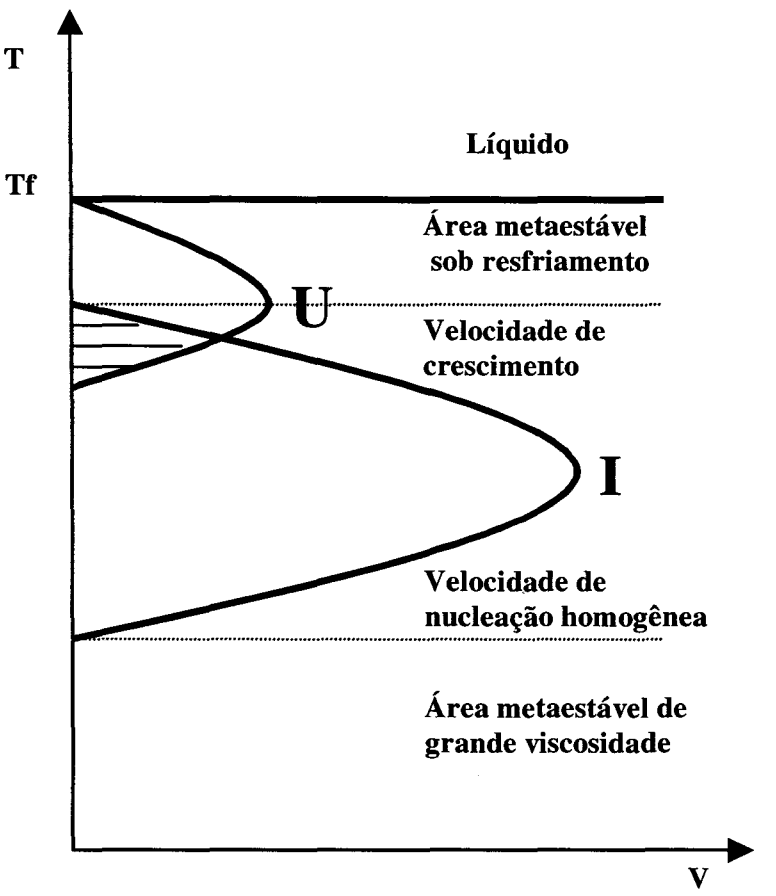

Figura 1.2 – Velocidades de crescimento (U) e nucleação (I).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

1.2.2.2 – Crescimento

Durante o crescimento do núcleo, observamos dois movimentos de difusão. Um do líquido em direção ao sólido (a) e outro do sólido em direção ao líquido (b). A velocidade de crescimento *U* do núcleo leva em conta os dois processo:

$$U \propto exp\ (-\Delta G'/RT)\ (1 - exp\ \Delta G/RT) \qquad (1.5)$$

(a) (b)

sendo ΔG e $\Delta G'$ a barreira de energia relacionada à transferência sólido-líquido e líquido-sólido respectivamente.

Encontramos então um termo termodinâmico ΔG que corresponde à diferença de energia livre entre o líquido e o sólido e um termo cinético que corresponde à barreira de energia que um átomo deve atravessar para fixar-se ao núcleo na posição que ele ocupará no cristal.

A Figura 1.2 mostra que a cristalização de uma substância é possível somente na região de encontro das curvas *I* e *U*. É necessário que se tenha simultaneamente velocidades de nucleação e crescimento não nulas. Se as curvas não se cruzam é possível obter um vidro, mesmo com as velocidades relativamente lentas. É o caso dos sistemas a base de SiO_2 utilizados na indústria do vidro.

Então é uma possibilidade de obter-se um vidro, variar a composição do material de maneira a afastar as curvas *I* e *U*. Pode-se ainda diminuir a cristalização atravessando rapidamente a região crítica não dando tempo para o núcleo se formar.

A presença de defeitos no interior do material fará com que se formem cristais mais facilmente do que em materiais livres de defeitos. Um último fator está ligado à viscosidade do líquido no ponto de fusão. Uma substância muito viscosa vitrificará mais

facilmente, pois os movimentos de difusão atômica relacionados à nucleação e crescimento serão muito lentos.

1.3 – Fluorofosfatos

Os vidros fluorofosfatos são uma mistura de ânions em vidros que contém fósforo. Estes ânions geralmente são fluoreto e oxigênio. A razão de oxigênio para fósforo pode ser variada em duas ordens de magnitude.

Numerosos cátions podem ser incorporados nestes vidros, os quais irão fornecer flexibilidade para formar uma composição "exata" para uma dada aplicação[10].
Neste trabalho daremos ênfase aos vidros a base de InF_3, chamados fluoroindatos e a base de polifosfato de índio, chamados fluorofosfatos.

Os vidros fluoroindatos, têm recebido grande atenção nos últimos anos e são assunto de intensas pesquisas, principalmente devido suas interessantes propriedades quando comparados aos vidros fluorozirconatos[11]. Estes vidros apresentam baixas energias de fonon (e, consequentemente, grande janela do infravermelho médio), além de elevada resistência à umidade, atmosférica[11-13]. É bem conhecido que vidros fluoretos puros têm tendência à cristalização, tanto que fibras ópticas preparadas do modo usual possuem defeitos de baixo espalhamento devido aos micro cristalitos existentes no vidro[14,15]. Ainda assim, composições vítreas com alta estabilidade podem ser obtidas e são consideradas candidatas promissoras para preparação de dispositivos ópticos para telecomunicações ou desenvolvimento de fibras ópticas, transmitindo na região do infravermelho.

Vidros fosfatos têm grande destaque por seu uso em vários domínios devido suas diversas propriedades, tais como, alto coeficiente de expansão térmica, baixa

temperatura de transição vítrea e alta condutividade elétrica comparados aos vidros silicatos e boratos[16].

Por exemplo, em 1950 houve grande interesse no uso de fosfatos alcalinos como dispersantes na indústria de pigmentos[17]. Por outro lado, em 1960 com o desenvolvimentos dos lasers, houve um grande interesse na exploração de várias composições vítreas, visto que um grande número de composições dopadas com TR apresentavam valor alto de seção de choque da emissão estimulada e baixo coeficiente termóptico, em comparação com os vidros de sílica[18]. Recentemente, os vidros aluminofosfatos estão sendo usados como vedadores herméticos, pois possuem baixa transição vítrea (400ºC) e coeficiente de expansão térmica acima de 150.10^{-7}ºC[19]. Por fim, não podemos deixar de mencionar que a biocompatibilidades dos vidros fosfatos e vitrocerâmicas de fosfatos, que possuem aplicações na medicina[20].

A rede de vidros fosfatos contém uma estrutura polimérica que é controlada pela composição vítrea, o que concorda com Zachariasen[21], Van Wazer[22] e Flory[23]. Esta rede é dominada por ligações entre tetraedros PO_4. No caso do P_2O_5 vítreo, estes grupos estão conectados para formar uma rede tridimencional aleatória. Quando cátions metálicos são adicionados à estrutura, ocorre a formação de oxigênios terminais, que tendem quebrar a rede dos grupos PO_4, e dependendo da quantidade de cátions adicionada, podem ocorrer grupos PO_4 isolados na rede vítrea. Estes grupos estão interconectados pelos cátions metálicos existentes nos interstícios e não mais pelos átomos de oxigênio. É fato que as cadeias poliméricas de fosfatos diminuem com o aumento da concentração dos cátions até a rede vítrea consistir apenas de dímeros de grupos pirofosfatos isolados[24].

Com a intenção de unir as propriedades dos vidros fosfatos com as propriedades dos vidros fluorindatos, iniciaram-se os estudos dos vidros fluorofosfatos.

Os vidros fluorofosfatos possuem propriedades ópticas superiores, tais como baixo índice de refração com alto número Abbe, larga dispersão parcial anômala e alta transmitância nas regiões ultravioleta próximo (UV) e infravermelho (IV)[25-29], além de alta estabilidade térmica frente à cristalização.

A grande maioria deste vidros contém $Al(PO_3)_3$ e $Ba(PO_3)_3$ como o componente fosfato, pois estes compostos são mais estáveis que outros metafosfatos.

Composições de vidros fluorofosfatos foram estudadas para servirem de base vítrea para o laser Nd^{3+}[30,31]. A maioria destes vidros inclui o $Al(PO_3)_3$ como material precursor, pois ele apresenta maior estabilidade à umidade que outros metafosfatos, mas é observado que a adição de fluoreto em fosfato aumenta a resistência à água, tanto que vários vidros fluorofosfatos a base de $NaPO_3$ são razoavelmente estáveis em atmosfera ambiente[32].

Devido às propriedades espectroscópicas dos vidros fluorofosfatos, estes são considerados intermediários entre as propriedades espectroscópicas dos vidros fosfatos e dos vidros fluoretos[33].

Os vidros fluorofosfatos também podem ser dopados com Yb^{3+} para aplicações em laser para gerar pulsos de energias extremamente altas. Isso é possível por possuírem um pequeno índice de refração não-linear[34], pequena energia de fonon[35] e um tempo de vida fluorescente longo. O inconveniente dos vidros fluorofosfatos dopados com Yb^{3+} é a baixa emissão, aproximadamente $0,41x10^{-20}cm^2$[36], o qual é mais que uma ordem de magnitude menor que do S-FAP:Yb[37].

Recentemente, Hongbing e colaboradores[38], mostraram que em vidros fluorofosfatos, o componente fosfato teve influência nas propriedades espectrais do Yb^{3+}, pois acentua as ligações covalentes do Yb^{3+} com o ligante e isto leva a um grande desdobramento dos níveis de energia Stark do Yb^{3+}.

Devemos também citar uma característica importante de fibras ópticas de vidros fluorofosfatos. É conhecido que tais fibras podem ser preparadas com uma abertura numérica grande (>0,3) com maior facilidade que as fibras de sílica. Fibras transmitindo no UV que apresentem abertura numérica grande têm aplicação em campos da indústria elétrica e óptica, pois a grande abertura numérica pode acentuar a eficiência quântica de acoplamento da luz incidente dentro da fibra[39].

A Tabela 1.1 apresenta a comparação das principais propriedades dos vidros fluorindatos, fosfatos e fluorofosfatos.

Tabela 1.1: Comparativa das propriedades dos vidros fluorindatos, fosfatos e fluorofosfatos.

FLUORINDATOS	FOSFATOS	FLUOROFOSFATOS
baixa energia de Fônon	alto coeficiente de expansão térmica	baixo índice de refração
grande janela no IV médio	baixa temperatura de transição vítrea (Tg)	grande janela do UV próximo ao IV médio
forte tendência à cristalização	alta condutividade elétrica	alta estabilidade térmica frente à cristalização
elevada resistência à umidade atmosférica	baixa resistência à umidade atmosférica	alta resistência à umidade atmosférica
		larga dispersão parcial anômala

1.4 – Motivação do Trabalho

Além das diversas aplicações dos vidros fluorofosfatos, recentemente houve um grande interesse no desenvolvimento de materiais para uso como janelas ópticas operando na região de 0,3 a 5 μm[40].

O monocristal de safira e o ZnS policristalino são atualmente utilizados, mas o custo do processamento e as dificuldades da produção de janelas com diâmetros bem

específicos limitam seu uso. É conhecido que o maior diâmetro atingido está na ordem de 25cm utilizando safira de boa qualidade óptica.

Nos últimos dois anos, o grupo de pesquisa "Noveal Researsh Laboratory", dos Estados Unidos, vem investigando vidros alternativos para uso como janelas operando no infravermelho. Eles produziram vidros a base de metais pesados no sistema vítreo BaO – Ga_2O_3 – GeO_2[41]. As composições obtidas neste sistema (Figura 1.3) apresentam boa qualidade óptica e mecânica.

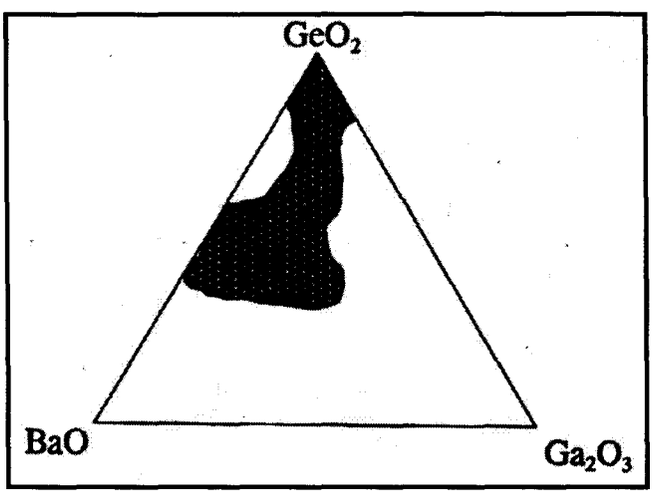

Figura 1.3 – Composições obtidas no sistema vítreo BaO – Ga_2O_3 – GeO_2[41].

Infelizmente, o custo do GeO_2 de excelente qualidade óptica vem aumentando consideravelmente nos últimos anos (5g GeO_2 = 250U$), devido seu emprego em várias áreas.

Nosso grupo de pesquisa está trabalhando há vários anos com os vidros de fluoretos, fosfatos e óxidos de metais pesados. Tais vidros apresentam uma boa transparência na região do IV médio. Isso nos motivou a investigar composições vítreas para uso em janelas ópticas e esta idéia foi fortalecida depois de contatos feitos com

algumas empresas brasileiras que possuem grande interesse no desenvolvimento de tais materiais.

De fato, os vidros ópticos com transmissão no infravermelho são produtos de tecnologia avançada e normalmente utilizados em equipamentos sofisticados. Suas principais aplicações nas áreas científicas, industriais e militares são:

- Câmaras infravermelhas para uso siderúrgico: detecção de metal quente, controle de processos;
- Câmaras infravermelhas para uso industrial: detecção de super aquecimento de motores, mancais, instalações elétricas, circuitos eletrônicos;
- Câmaras infravermelhas para uso militar e policial: visores noturnos, detecção de pessoal em áreas restritas;
- Materiais para câmaras infravermelhas: sensores remotos, satélites;
- Materiais para câmaras infravermelhas para uso militar embarcado: domos, componentes ópticos;
- Instrumentos científicos para controle ambiental: instrumentação para estimar o teor de monóxido de carbono, quantidade de vapor e gases pesados na atmosfera.

Todos os dispositivos ópticos acima citados não são fabricados no Brasil e para sua obtenção é muitas vezes necessária uma descrição detalhada de sua destinação, o que, eventualmente, inviabiliza sua aplicação em programas estratégicos e industriais.

Assim, nos preocupamos em desenvolver vidros de boa estabilidade térmica frente à cristalização operando na janela de 0,3 a 5μm.

1.5 – Objetivos

Os objetivos deste trabalho são, primeiramente, explorar o sistema vítreo a base de $In(PO_3)_3$. Em seguida, determinar suas propriedades térmicas e ópticas e, por fim, com a intenção de entender a formação vítrea, estudar a estrutura destes vidros utilizando as técnicas de Espalhamento Raman e Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS UTILIZADAS E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)[42,43]

Quando um material sofre uma alteração em seu estado físico ou uma reação química ocorre, calor é liberado ou absorvido pelo sistema. Processos endotérmicos estão relacionados com fusão, decomposição, transição de fases, etc; enquanto que processos exotérmicos relacionam-se com cristalização, volatilização, etc. Transições polimórficas podem estar relacionadas com ambos processos, dependendo da estabilidade da fase em formação.

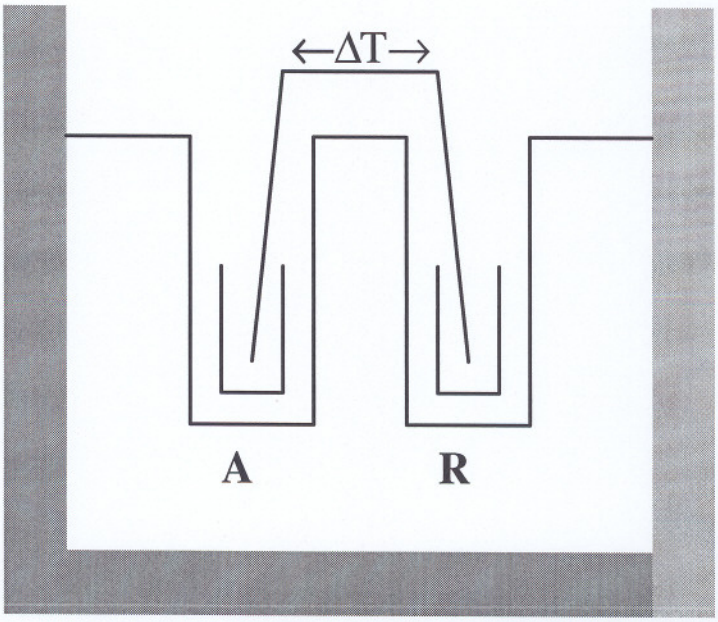

Figura 2.1 - Instrumento DSC (A = amostra, R = referência).

A técnica DSC é a técnica mais utilizada para a caracterização de materiais vítreos. A Figura 2.1 representa esquematicamente um instrumento DSC (ou DTA clássico), onde um único conjunto com cavidades simétricas para amostra e referência é aquecido num forno. A quantidade de calor fornecida à amostra, para que esta se mantenha a uma mesma temperatura que a referência, é registrada (fluxo de calor) em função da temperatura. Isto acontece quando há a ocorrência de uma fenômeno químico ou físico na amostra.

Um evento endotérmico (ΔH positivo, como uma fusão) deve ocorrer na amostra. A temperatura da amostra, T_a, aumenta seguindo a temperatura da referência, T_r, a qual segue o programa de aquecimento.

Se o produto vindo dos termopares, for registrado contra a T_r (ou a temperatura do forno, $T_f \sim T_r$), o resultado será similar à Figura 2.2. Se um processo exotérmico (ΔH negativo, como uma oxidação) ocorresse na amostra, a resposta seria na direção oposta.

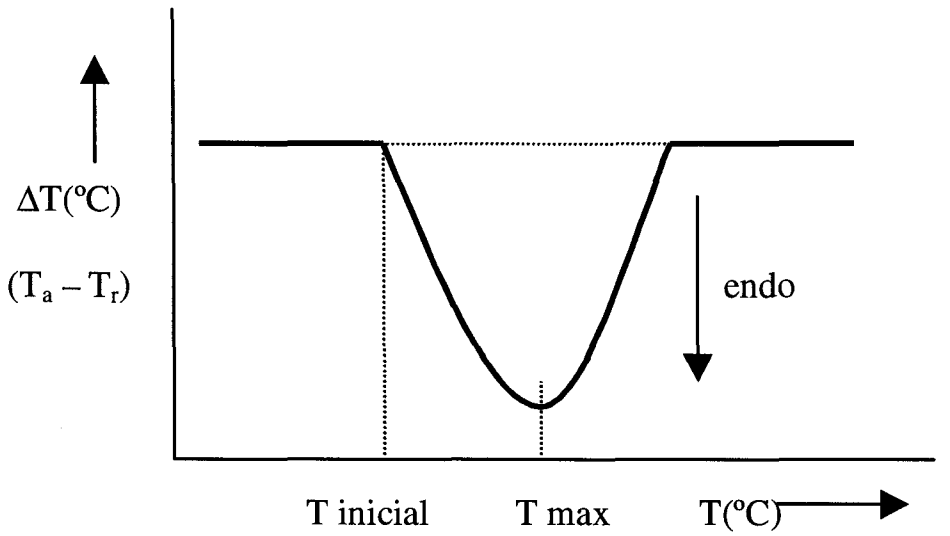

Figura 2.2 – Curva típica DSC / processo endotérmico.

Visto que a definição de ΔT como $T_a - T_r$ é um tanto arbitrária, cada curva DSC deve ser marcada com a direção endo ou exo. O pico negativo, mostrado na Figura 2.2, é chamado de endoterma e é caracterizado por sua temperatura inicial. A temperatura cuja resposta registrada está numa distância máxima da linha de base, T_{max}, é freqüentemente descrita, mas é muito dependente da razão de aquecimento, ϕ, usada no programa de temperatura, e de fatores como tamanho da amostra e posição dos termopares. A área sob a exoterma (ou endoterma) relaciona-se ao valor da mudança de entalpia, ΔH, para o evento térmico.

Com materiais sólidos, amostra e referência são usados na forma de pó. O tamanho de partícula e as condições de empacotamento influenciam no resultado. Os fenômenos de uma amostra vítrea registrados em uma curva DSC são devidos à composição vítrea, estrutura e histórico térmico. A Figura 2.3 ilustra uma curva DSC típica de uma amostra vítrea.

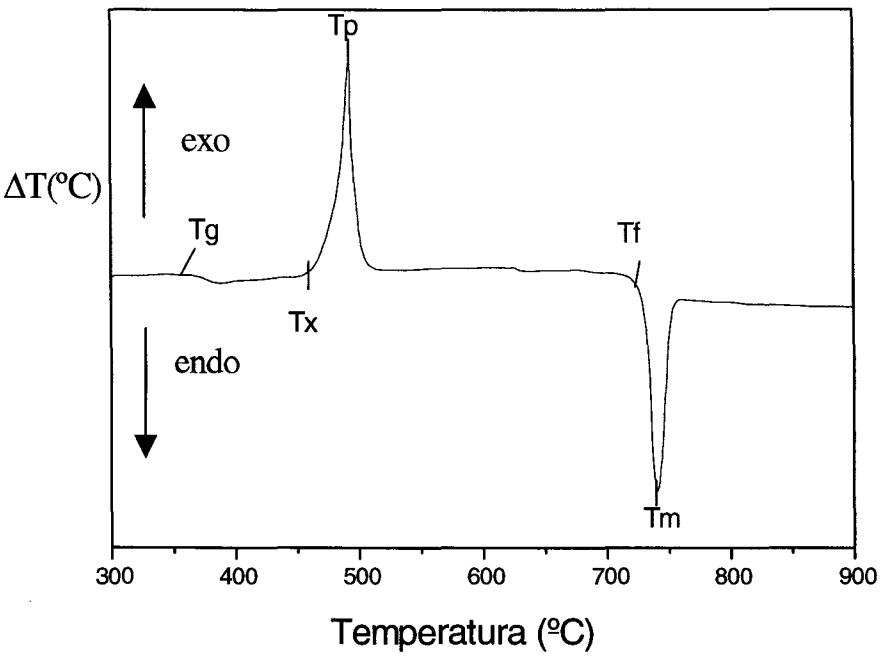

Figura 2.3 – Curva DSC típica de um vidro.

Tais fenômenos são a temperatura de transição vítrea (*Tg*), a temperatura do início da cristalização (*Tx*), a temperatura do máximo da cristalização (*Tp*), a temperatura do início da fusão (*Tf*) e a temperatura do máximo da fusão (*Tm*).

2.1.1 – *Tg*: Transição Vítrea:

O primeiro fenômeno térmico registrado, *Tg*, é obtido pela intersecção da linha *Cp* do vidro e a tangente à curva *Cp = f(T)* na zona de transição, como representado na Figura 2.4. Na caracterização do vidro, a *Tg* é um dado fundamental pois, ao redor desta temperatura, realiza-se o recozimento do vidro, a fim de eliminar as tensões internas.

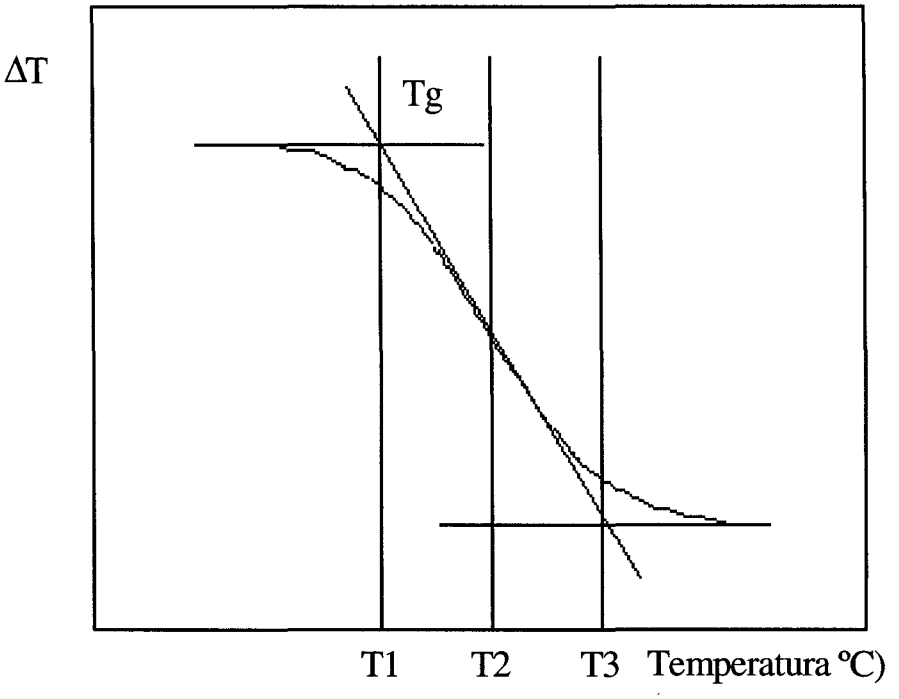

Figura 2.4 – Determinação da temperatura de transição vítrea (*Tg*).

2.1.2 – *Tx*: Início da Cristalização e *Tp*: Máximo da Cristalização:

O segundo fenômeno térmico observado é um pico exotérmico correspondente à cristalização do material. Determina-se a temperatura do início da cristalização (*Tx*) traçando-se tangentes, como representado na Figura 2.5. O outro ponto importante observado nesta figura é a *Tp*, temperatura que corresponde ao momento em que o processo atinge a taxa máxima de cristalização.

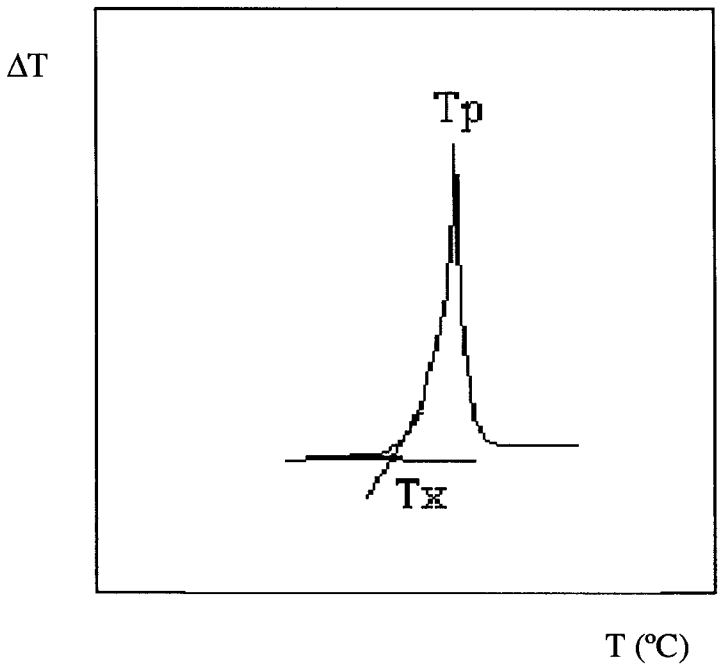

Figura 2.5 – Determinação das temperaturas de início (*Tx*) e máximo (*Tp*) de cristalização.

2.1.3 – *Tf*: Início da Fusão e *Tm*: Máximo da Fusão:

O último fenômeno térmico é um pico endotérmico correspondente à fusão da amostra, indicado na Figura 2.3 como *Tf*, que corresponde à temperatura da fusão num sentido termodinâmico.

Também indicado na Figura 2.3 está *Tm*, que corresponde à temperatura onde a fase cristalina está totalmente fundida. O valor desta temperatura é função da massa e da granulometria da amostra, assim como da velocidade de aquecimento.

2.2 – Difração de Raios X

A difração de Raios x para a caracterização de vidros é utilizada para identificar a formação ou não de fases cristalinas. Em difratogramas padrões para vidros é observada

a presença de um "halo" difuso de difração (Figura 2.6) pois a ausência de periodicidade na rede vítrea não permite a existência de "máximos" de difração. Este "halo" pode ser atribuído à ordem de curto alcance (10-15 A°) existente nos vidros.

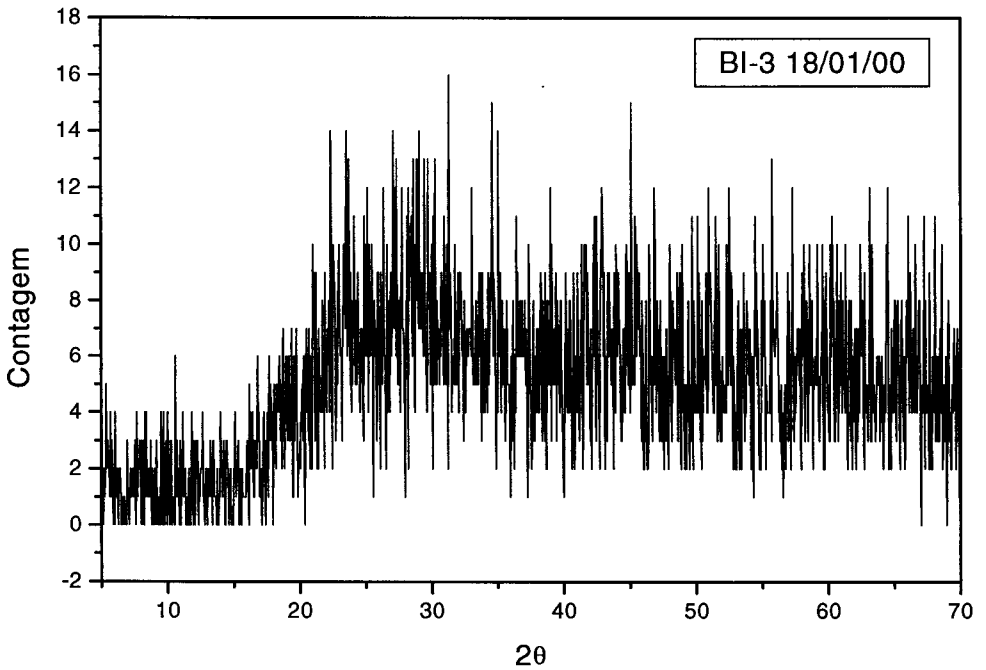

Figura 2.6 – Difratograma de Raios X da amostra vítrea BI-3.

É observado que um feixe de radiação monocromática, ao passar através de uma placa transparente que possui um grande número de linhas paralelas bem finas riscadas sobre ela, origina vários feixes. Um deles continua em linha reta para a frente, como se a placa não estivesse riscada e os outros feixes, como indica a Figura 2.7, são desviados desta direção para frente em ângulos que dependem da distância entre as linhas riscadas e do comprimento de onda da radiação.

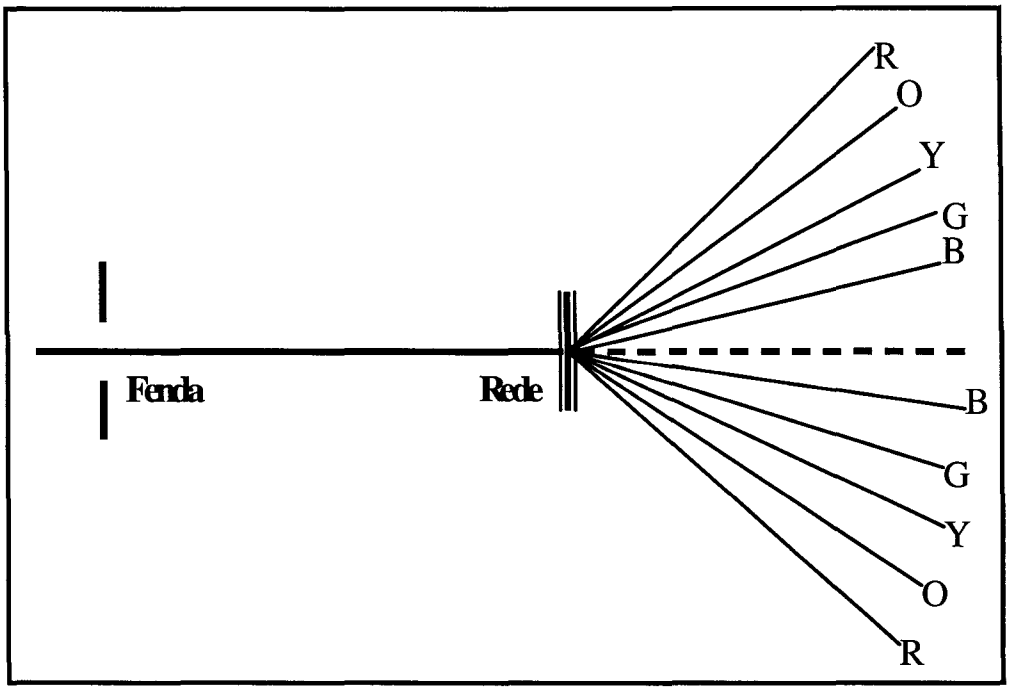

Figura 2.7 – Dispersão da luz branca por uma rede de transmissão[44].

Contudo, os raios vindos dessas numerosas fontes secundárias serão destruídos por interferência em várias direções. Apenas nos ângulos onde a geometria é correta, os feixes se reforçam uns aos outros. A Figura 2.8 mostra um dos possíveis feixes desviados. O ângulo de desvio é θ, a diferença no comprimento do percurso dos feixes de áreas transparentes sucessivas é *a*, a distância entre os centros de linhas adjacentes (distância da rede) é *d*. Assim, $a = d \operatorname{sen} \theta$. Os diversos pequenos feixes reforçam-se uns aos outros apenas quando a diferença no comprimento de onda do percurso é igual a um número inteiro de comprimento de onda da radiação. Isso fornece a relação fundamental chamada *equação de rede*:

$$n\lambda = d \operatorname{sen} \theta \qquad (2.1)$$

onde n é qualquer número inteiro, 0, 1, 2, 3, ..., chamado ordem, e λ é o comprimento de onda.

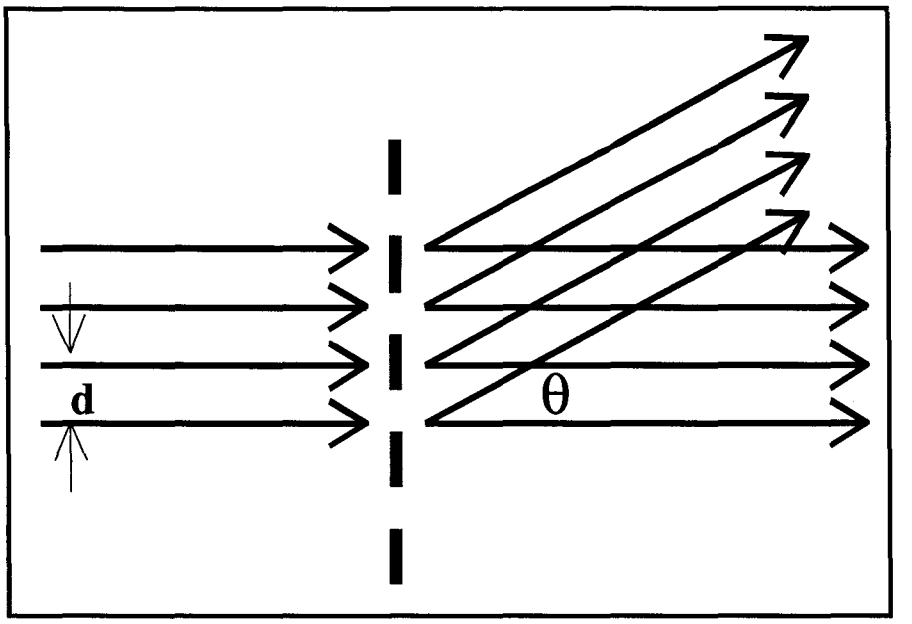

Figura 2.8 – Difração em uma rede plana[44].

Como os raios x são ondas eletromagnéticas da mesma natureza que a luz, podem-se difratar de modo semelhante (Figura 2.8). A equação para difração por uma rede descrita a cima também aplica-se aos raios x, sendo que neste caso, o comprimento de onda λ é menor por um fator de 1.000 ou mais, de maneira que, para se obterem valores razoáveis de θ, a distância da rede d deve ser diminuída até cerca do mesmo fator, que vem a ser a mesma ordem de grandeza da distância entre os planos adjacentes de átomos em cristais (Figura 2.9).

No arranjo mais simples, o feixe de raios x é refletido por um plano do cristal e por variação do ângulo que se relaciona ao λ. Como as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos, a equação de rede torna-se a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\,sen\theta \qquad (2.2)$$

onde o *d* agora é a distância entre planos adjacentes do cristal.

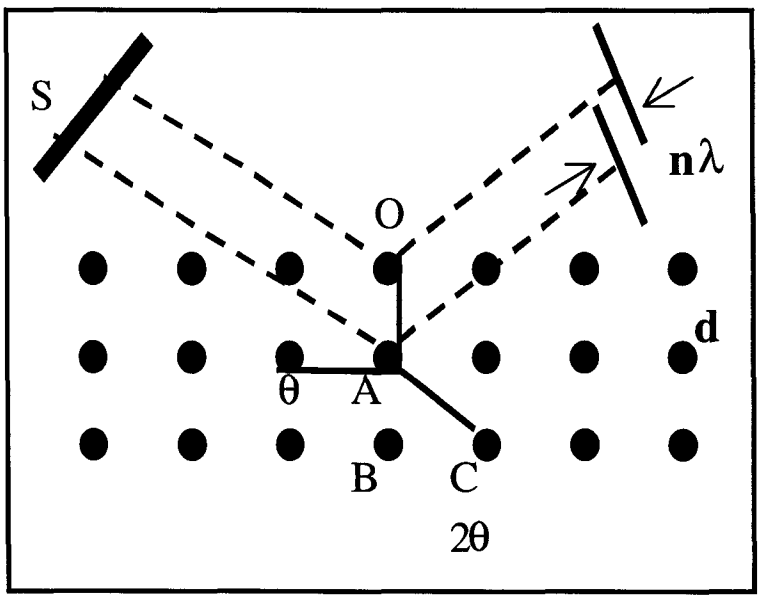

Figura 2.9 – Difração de Raios X por camadas sucessivas de átomos em um cristal[44].

A técnica de difração de raios x é muito utilizada para identificar diferentes fases durante o processo de cristalização dos vidros como também qual fase cristaliza primeiro. A partir daqui é possível interpretar os mecanismos de formação e cristalização, além de propiciar conclusões quanto à estrutura inicial do vidro.

2.3 – Espectroscopia Vibracional

A Espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais.

Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas[45].

Enquanto a absorção das radiações no ultravioleta e no visível é convenientemente considerada como uma unidade, é preferível tratar separadamente os fenômenos correspondentes na região do infravermelho. Há duas razões importantes para isso: primeiro, as técnicas ópticas são suficientemente divergentes para que não seja disponível nenhum espectrofotômetro que cubra ao mesmo tempo, e sem modificação, tanto os intervalos do infravermelho como os do ultravioleta – visível; segundo, a absorção no infravermelho baseia-se em um mecanismo físico diferente do da radiação ultravioleta e visível.

Os métodos espectroscópicos são uma das principais fontes de informação estrutural. No estudo de vidros, a espectroscopia vibracional pode identificar na estrutura polimerizada a existência de átomos em posição terminal ou que estejam promovendo a união de duas unidades básicas. Além disso, pode-se identificar o início de um processo de cristalização ou separação de fases amorfas[46].

2.3.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho[47]

Os espectros de absorção ou emissão de movimentos rotacionais e vibracionais de uma molécula que não está excitada eletronicamente estão principalmente na região do infravermelho.

A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou da rotação associado com uma ligação covalente, desde que este aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula. Isto significa que quase todas as

moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva no infravermelho.

Os espectros no infravermelho de compostos covalentes poliatômicos são complexos, consistindo em numerosas bandas de absorção agudas. Isto contrasta com os espectros de ultravioleta e visível que quase se relacionam com amostras em forma de soluções líquidas diluídas. A diferença se deve à natureza da interação entre as moléculas absorventes e suas vizinhanças. Essa interação tem grande efeito nas transições eletrônicas que ocorrem dentro de um cromóforo alargando as linhas de absorção no ultravioleta e visível, de modo que elas tendem a se unir em regiões de absorção largas. Por outro lado, no infravermelho a freqüência e absortividade devidas a uma determinada ligação mostram apenas pequenas alterações quando se muda a sua vizinhança. As linhas não são tão alargadas que se possam unir.

A variável independente em espectros de infravermelho é muitas vezes o comprimento de onda, em mícrons (μ) ou número de onda, em centímetros recíprocos (cm^{-1}).

2.3.2 – Espalhamento Raman[48]

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Embora, como resultado a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho.

É chamado espalhamento inelástico o espalhamento que possui um aumento ou decréscimo na freqüência da luz incidente ($\nu_{0\pm}\nu_1$). Portanto, as freqüências vibracionais

são observadas como deslocamentos Raman de uma freqüência incidente ν na região do visível ou ultravioleta.

No espalhamento Raman uma radiação geralmente no visível ou no ultravioleta interage com a molécula e é espalhada com freqüência ligeiramente modificada. Esta variação de freqüência corresponde à diferença de energia entre a freqüência da luz espalhada e a freqüência da luz incidente ($\Delta\nu=\nu_0-\nu_1$). Considerando os mesmos estados vibracionais, a freqüência Raman seria a mesma do infravermelho. Contudo, o que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares.

No efeito Raman, tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois em ambos os casos ocorre variação da polarizabilidade com a vibração.

2.4 – Ressonância Magnética Nuclear – RMN

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica amplamente utilizada como ferramenta analítica em física, química, indústria de alimentos e no estudo e caracterização de novos materiais (polímeros, cerâmicas, vidros, compósitos, condutores iônicos, etc). As bases experimentais da espectroscopia por ressonância magnética foram estabelecidas há quase 50 anos por F. Bloch e E. M. Purcell. Desde então, ela é utilizada em estudos relativos à dinâmica dos átomos e às conformações e estruturas moleculares[49].

A Espectroscopia de Ressonância Magnética, constitui um exemplo de interação de matéria com a radiação eletromagnética, em que energia é absorvida ou emitida segundo a condição de freqüência de Bohr $|\Delta E| = h\nu$, sendo ΔE a diferença de energia

entre o estado final e o inicial da matéria em estudo, h a constante de Planck e ν a freqüência da radiação. A diferença de energia respeita os estados magnéticos nucleares que possuem energia diferente quando a amostra é sujeita a um campo magnético externo. Os valores ΔE relativos às transições magnéticas nucleares são muito pequenos e, por isso, a freqüência ν cai entre os valores típicos das rádio-freqüências (RF).

Os espectros RMN habituais são gráficos da probabilidade de absorção (ou emissão) de energia em função da freqüência ν, onde importa a posição, a intensidade e a forma das bandas. Esta informação depende da natureza dos núcleos magnéticos e, o que é mais interessante do ponto de vista químico, das características do ambiente eletrônico em que os núcleos se encontram imersos e das relações de posição entre núcleos da mesma molécula. Assim, os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular[50].

Em 1950, cientistas substituíram a água por etanol como amostra numa medida de RMN, e obtiveram como resultado um registro de três sinais devidos aos núcleos H. Para o efeito de medidas de momentos magnéticos, o que sentiram foi um grande desapontamento, já que o esperado seria apenas um sinal (como na água). Porém, o fato que em princípio foi desapontador, tornou-se um dos mais importantes parâmetros da Ressonância Magnética Nuclear.

Os três sinais com intensidades na razão 3:2:1 correspondiam a existência na molécula $CH_3 - CH_2 - OH$ de núcleos H em situação diferente na proporção 3:2:1, designadamente o grupo CH_3, o CH_2 e o grupo OH (Figura 2.10). A existência destes três sinais foi atribuída à estrutura química da substância (e não a diferenças na estrutura nuclear dos átomos H) e a este fenômeno foi dado o nome de *"Desvio Químico"*.

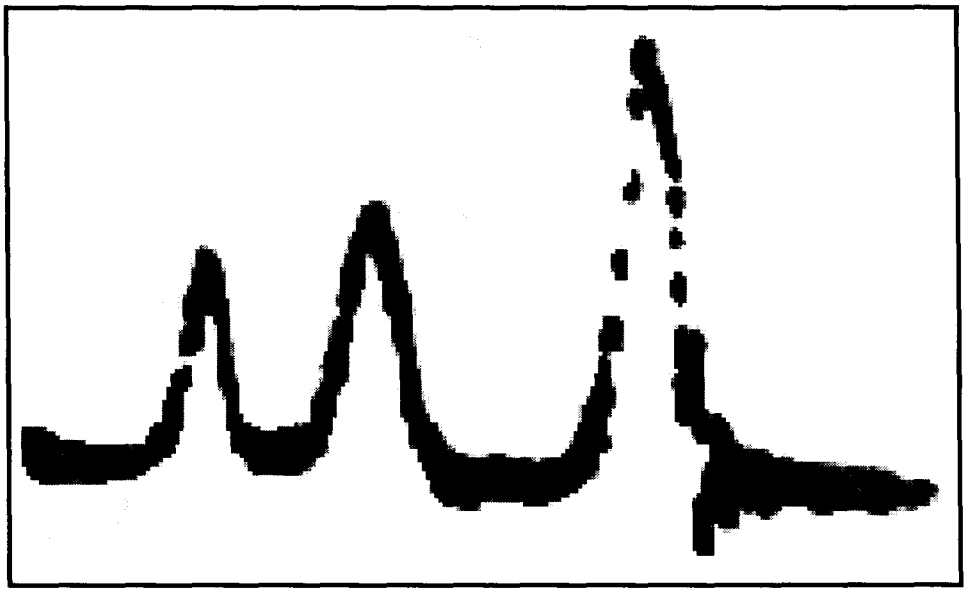

Figura 2.10 – Registro que mostra os três sinais de ressonância magnética dos núcleos H do etanol.

O fenômeno chamado de *desvio químico* torna a espectroscopia RMN uma técnica muito poderosa na identificação e determinação da estrutura de substâncias. Assim como em espectroscopia de absorção no infravermelho há freqüências características de grupos de átomos, também se verificam zonas características e absorção RMN para a maior parte das situações moleculares em que se encontram núcleos ^{1}H e ^{13}C.

A técnica de RMN de Alta Resolução, normalmente aplicada à química na análise de estruturas moleculares, permite identificar ligações e grupos químicos a partir da posição e da estrutura das linhas espectrais. Técnicas específicas como rotação segundo ângulo mágico, polarização cruzada e desacoplamento nuclear, são utilizadas para resolver os espectros e separar as diferentes interações presentes num dado sistema[51].

CAPÍTULO 3

SISTEMA VÍTREO ESTUDADO

3.1 – Introdução

Vidros a base de InF_3 foram relatado pela primeira vez por Poulain e Maze[51]. Videau e colaboradores[52] fizeram o estudo do sistema ternário InF_3 – YF_3 – BaF_2 e mostraram a possibilidade de incorporação de outros elementos, tais como PbF_2, CaF_2 e UF_4. Os mesmos autores identificaram também a ocorrência da formação vítrea do sistema InF_3 – BaF_2. A Figura 3.1 mostra o diagrama de composições vítreas estudado.

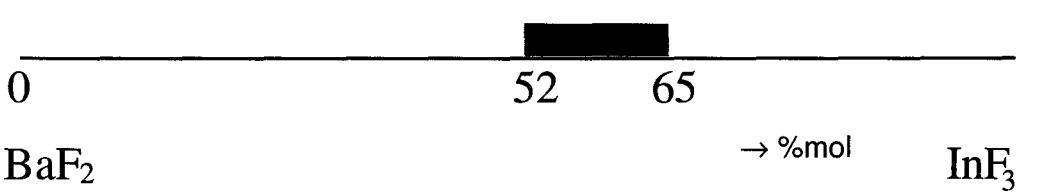

Figura 3.1 – Diagrama de composições vítreas. Região de formação vítrea no sistema binário InF_3 – BaF_2, indicado com a linha grossa.

Para a obtenção deste vidros é necessário utilizar altas velocidades de resfriamento e amostras apenas da ordem de 1mm de espessura podem ser obtidas, pois estes vidros apresentam alta tendência à cristalização.

Pela classificação de Zacarhiasen[53], P_2O_5 é considerado como bom formador de vidros. Porém, sua reatividade com a água e sua volatilidade limitam a investigação de suas aplicações em certos domínios. Do ponto de vista estrutural, Galeener e colaboradores[54,55] mostraram que o P_2O_5 é formado por uma cadeia tridimensional longa de tetraedros PO_4. Cada tetraedro possui três oxigênios ligados e um oxigênio não ligado. O tamanho das cadeias medidas, representando o número de fósforos por cadeia, variam de 4,5 a 18 para os vidros fosfatos comerciais[56].

Assim, nos direcionamos para a exploração do sistema vítreo a partir de $In(PO_3)_3$ e BaF_2, visto que não existe na literatura nada sobre o sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2. Em primeiro lugar foi preparado e caracterizado o composto de partida $In(PO_3)_3$.

3.2 – Preparação e Caracterização: $In(PO_3)_3$ e $InPO_4$

3.2.1 – Escolha da Metodologia de Preparação do $In(PO_3)_3$

O método mais comum na síntese de polifosfatos é o aquecimento da mistura de óxidos Me_2O_3 com quantidades estequiométricas de $NH_4H_2PO_4$[57-59]. Esta reação supõe a formação direta de polifosfatos devido à eliminação de água e amônia:

$$Me_2O_3 + 6NH_4H_2PO_4 \rightarrow 2Me(PO_3)_3 + 6NH_3 \uparrow + 9H_2O \uparrow \qquad (3.1)$$

entretanto, há limitações neste método para a obtenção de produtos de alta pureza.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Geralmente é obtido uma mistura de polifosfatos e ortofosfatos. Amônia e vapores de água são considerados como agitadores mecânicos da mistura durante o aquecimento, o que dificulta a formação de longas cadeias $[(PO_3)_3]^{3-}_n$.

Outro método possível é a reação do ácido fosfórico com o óxido do metal. A desvantagem deste método é que a reação ocorre na superfície das partículas dos óxidos, dificultando a cinética e não permitindo a interação completa entre os reagentes. O aquecimento posterior leva à formação de uma película de polifosfato na superfície das partículas dos óxido, fazendo com que as amostras obtidas sejam bi ou polifásicas.

Neste trabalho, foi inserido outro método para a obtenção de polifosfato de índio chamado de criotécnica[60]. Este método utiliza o ácido fosfórico em forma cristalina obtido pela congelação em nitrogênio líquido. A trituração do óxido e do ácido cristalino, em meio de nitrogênio líquido, permite uma homogeneização quase perfeita fazendo com que não seja formada a película de polifosfato na superfície do óxido.

O aquecimento posterior até a temperatura ambiente permite obter uma suspensão fina levando à formação de hidrogenofosfato. Este composto é cristalizado na faixa de temperatura de 120ºC a 180ºC. O aquecimento progressivo leva à decomposição do hidrogenofosfato e uma posterior formação de hidrogenopolifosfato.

Assim, a polimerização dos grupos PO_3 ocorre paulatinamente e fases puras podem ser preparadas.

3.2.2 – Síntese e Caracterização do $In(PO_3)_3$

3.2.2.1 – Síntese

Para a síntese do polifosfato de índio, a técnica utilizada foi a última descrita no ítem 3.2.1. Inicia-se então com ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 – 85%) em

quantidade estequiométrica (excesso de 5%), sendo resfriado (nitrogênio líquido) numa cápsula de porcelana até a cristalização.

O óxido de índio (In_2O_3 de pureza 99,9%) é adicionado aos cristais do ácido e a mistura é triturada em meio de nitrogênio líquido até a máxima homogeneização, evitando assim que o óxido fique bloqueado na camada de polifosfato.

Em seguida, a mistura é levada à geladeira até que atinja a temperatura de 4ºC. Após duas horas, é exposta a temperatura ambiente e mantida assim por 8 horas. Logo após, é transferida para um cadinho de alumina e levada para uma estufa (120ºC a 180ºC), a fim de eliminar a água resultante da decomposição.

Reação inicial:

$$In_2O_3 + 6\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ In(H_2PO_4)_3 + 3\ H_2O \qquad (3.2)$$

Quando a mistura adquire aspecto cristalino (reação 3.2) inicia-se então um tratamento térmico (30 minutos em 300ºC, 600ºC, 900ºC). Após este tratamento o forno é desligado e o composto é resfriado até atingir a temperatura ambiente.

As possíveis reações de decomposições intermediárias são:

$$In(H_2PO_4)_3 \rightarrow InH_4P_3O_{11} + H_2O$$

$$InH_4P_3O_{11} \rightarrow InH_2P_3O_{10} + H_2O$$

$$InH_2P_3O_{10} \rightarrow InP_3O_9$$

Levando finalmente ao produto final:

$$n\ InP_3O_9 \rightarrow [In(PO_3)_3]_n \qquad (3.3)$$

Este processo pode ser resumido na forma de fluxograma e observado na Figura 3.2.

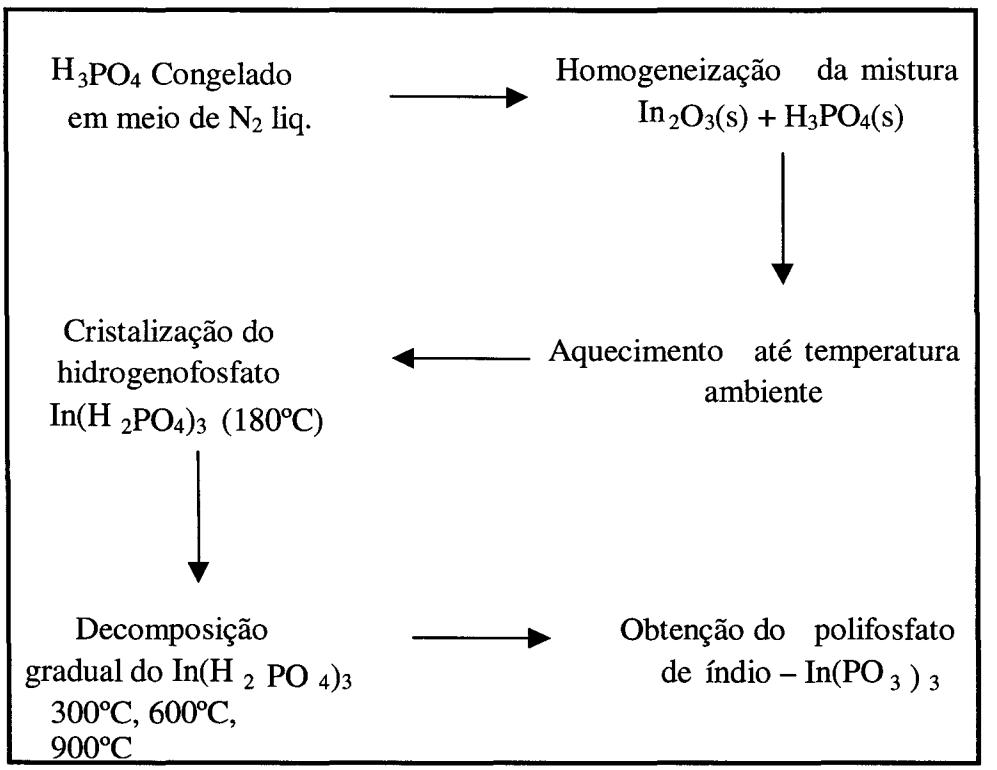

Figura 3.2 – Fluxograma de preparação do $In(PO_3)_3$.

É importante salientar que o processo de preparação e o controle de temperatura são características fundamentais para a obtenção do $In(PO_3)_3$ nas fases amorfa e cristalina. De fato, este processo é muito complexo e diferentes fases podem ser obtidas. A relação entre cátion, fósforo e tamanho de cadeia definem as fases isoladas.

Isto é ilustrado na Figura 3.3 e analisando-a notamos que levando a mistura (A) de In_2O_3 com $NH_4H_2PO_4$, com relação de fósforo e índio (P:In) maior ou igual a 6, à

aquecimento em torno de 180ºC a 250ºC obtemos a mistura (B) do composto $InNH_4P_2O_7$ com uma fase amorfa.

Partindo de (B), considerando P:In entre 6 e 9 em temperatura maior que 350ºC obtemos a mistura (C) da fase amorfa com o $In(PO_3)_3$ cristalino mais os compostos $In_4P_4O_{12}$ e $InNH_4P_2O_7$ e ainda, elevando a temperatura desta mistura entre 830ºC e 900ºC obtemos a mistura (D) apenas do $In(PO_3)_3$ cristalino com o $In_4P_4O_{12}$. Finalmente, o $In_4P_4O_{12}$ é aquecido entre 1450ºC e 1500ºC, resultando na formação de vidros de polifosfato de índio.

Agora, partindo de (B) mas considerando P:In maior que 20 e temperatura entre 100ºC e 350ºC obtemos um fundido (E) com P:In maior que 40 e P:In entre 20 e 40. Aquecendo o fundido de P:In entre 20 e 40 entre 400ºC e 550ºC obtemos a mistura (G) do $In(PO_3)_3$ cristalino com o InP_5O_{14} e aquecendo o fundido com P:In maior que 40 entre 450ºC e 500ºC obtemos a mistura (F) da fase amorfa com o $In_4P_4O_{12}$. Aumentando a temperatura da mistura (F) para aproximadamente 800ºC obtemos a mistura (H) do $In(PO_3)_3$ cristalino com a fase amorfa. Na seqüência, se aumentamos a temperatura da mistura (H) para 900ºC obtemos a mistura (J) do $In(PO_3)_3$ cristalino com traços de $In_4P_4O_{12}$ e ainda, elevando um pouco mais a temperatura teremos a formação da mistura (D). Agora, aumentando a temperatura da mistura (H) para um valor maior que 1200ºC o que temos é a formação de vidros de polifosfato de índio.

Por último, partindo de (B) agora com P:In entre 9 e 20 e temperatura maior que 50ºC obtemos a mistura (I) do $In(PO_3)_3$ com a fase amorfa e elevando a temperatura desta mistura para um valor entre 850ºC e 900ºC obtemos a mistura (J). Aumentando ainda mais a temperatura para um valor entre 1300ºC e 1400ºC obtemos, enfim, os vidros de polifosfato de índio.

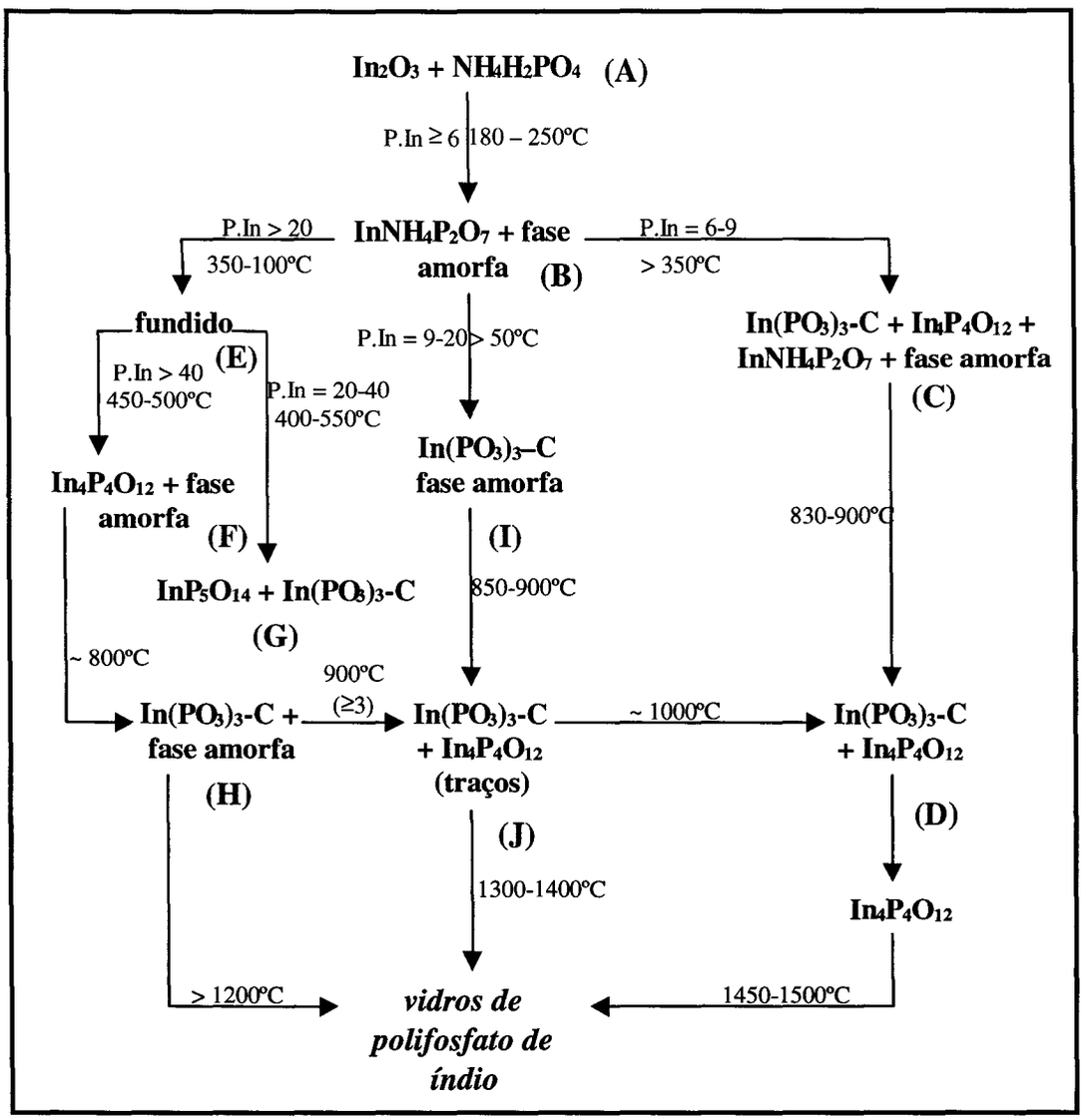

Figura 3.3 – Possibilidades de formação do cristal e dos vidros de $In(PO_3)_3$.

3.2.2.2 – Caracterização

O Difratograma de Raios X (DRX) foi obtido pelo método do pó, utilizando o Difratômetro Kristalloflex, radiação CuKα, no intervalo de 2θ entre 5º e 70º.

Analisando a Figura 3.4 referente ao espectro de DRX do composto obtido e comparando-a com a ficha JPCDF nº 24-505, foi possível constatar que o composto obtido tratava-se realmente de $In(PO_3)_3$-tetragonal.

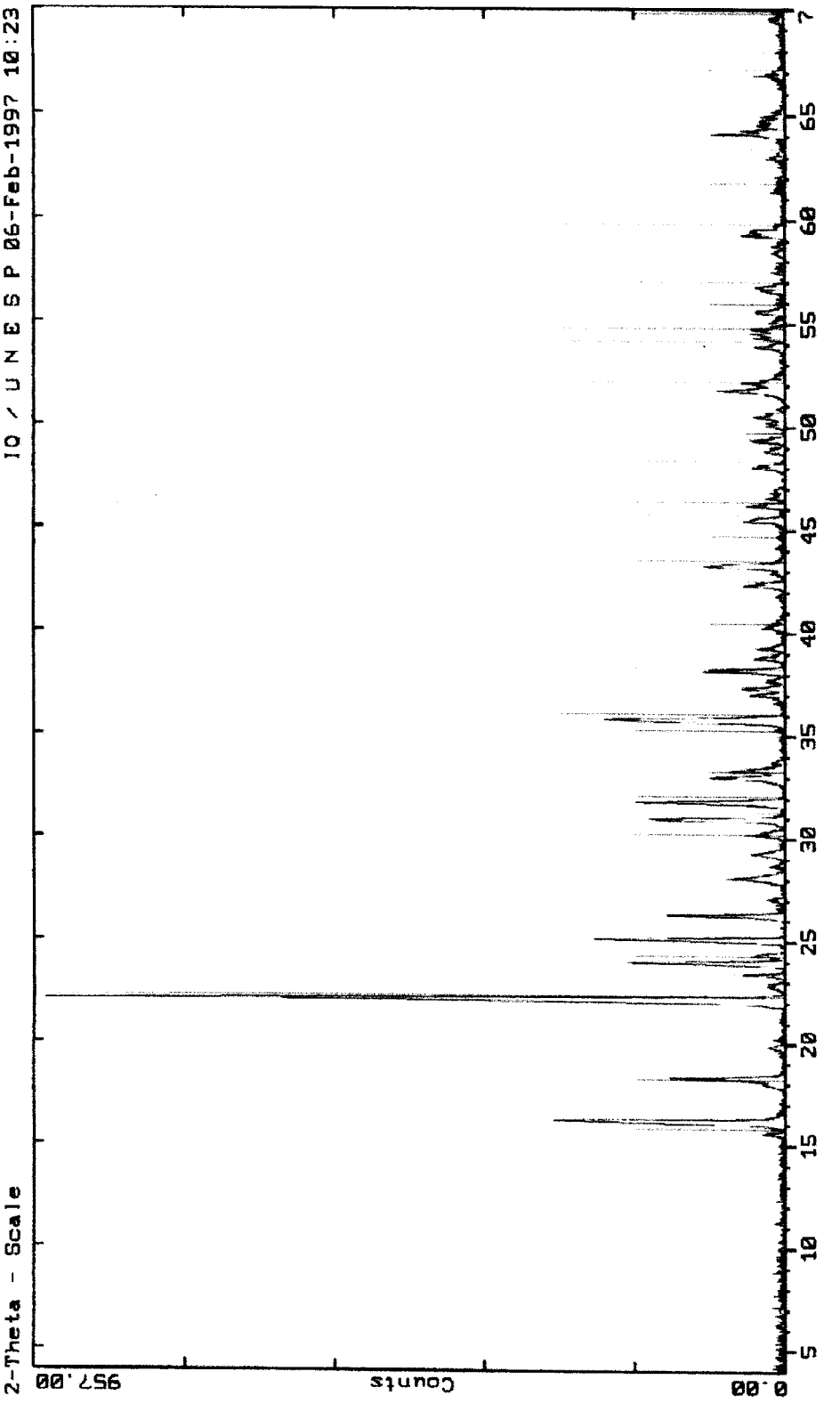

Figura 3.4 – Difratograma de Raios X do composto $In(PO_3)_3$.

3.2.3 – Síntese e Caracterização do $InPO_4$

3.2.3.1 – Síntese

Pode-se pensar que a preparação do $InPO_4$ é feita apenas variando a temperatura de tratamento térmico para isolar a fase ortofosfato. De fato, na preparação de alguns ortofosfatos, tal como $ErPO_4$, a metodologia utilizada é relativamente simples, uma vez que os processos nela empregados são basicamente controle de pH, lavagem, filtragem e desidratação.

Infelizmente, partindo destas condições ou até mesmo apenas da mistura do In_2O_3 com o H_3PO_4 sem utilizar a criotécnica descrita para a preparação do $In(PO_3)_3$, o que sempre obtivemos foi uma mistura de polifosfato de índio ($In(PO_3)_3$) com ortofosfato de índio ($InPO_4$).

Deste modo, foi necessário desenvolver um método alternativo para a preparação do $InPO_4$. Os reagentes utilizados neste método são óxido de índio (In_2O_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4). O In_2O_3 é um produto da Metaleurop e o H_3PO_4 da Mallinckrodt.

A síntese do $InPO_4$ inicia-se com a pesagem em quantidades estequiométricas dos reagentes de partida e a sua mistura. Esta mistura é confinada numa ampola de vidro pyrex e colocada numa autoclave, seguindo então um tratamento hidrotérmico.

O tempo de tratamento e a temperatura empregados foram os fatores determinantes na produção da fase pura do $InPO_4$. Um tempo de tratamento acima de 3 horas com temperatura em 380ºC levaram à explosão da ampola. Se o tempo de tratamento térmico fosse abaixo de 3 horas e se mantivéssemos a mesma temperatura empregada anteriormente, o que obtínhamos como produto era uma mistura da fase cristalina do $InPO_4$ com outras fases cristalinas intermediárias.

Após inúmeras tentativas, finalmente foram definidos os parâmetros para a obtenção do $InPO_4$, cujos correspondem a uma temperatura de 350ºC durante um tempo de tratamento térmico de 3 horas.

A Figura 3.5 contém o fluxograma de preparação do $InPO_4$.

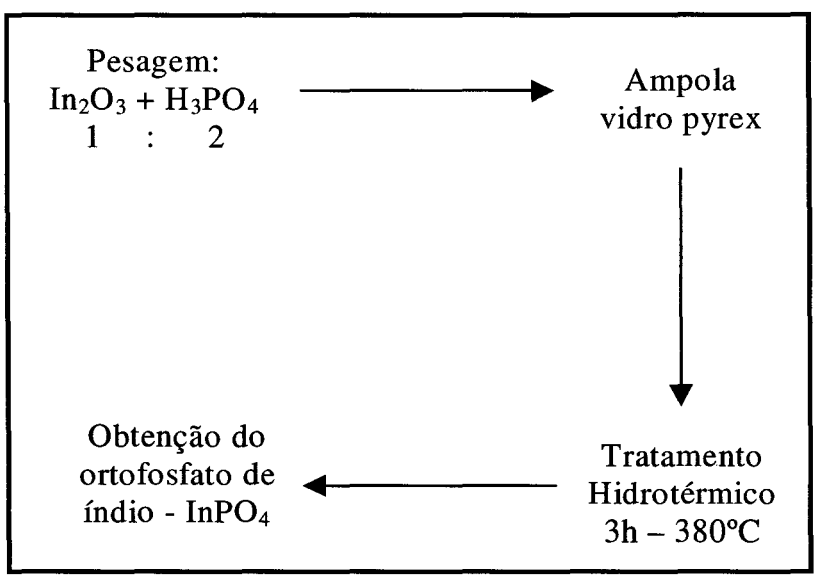

Figura 3.5 – Fluxograma de preparação do $InPO_4$.

3.2.3.2 – Caracterização

O Difratograma de Raios-X (DRX) foi obtido pelo método do pó, utilizando o Difratômetro Kristalloflex, radiação CuKα, no intervalo de 2θ entre 5º e 70º.

Analisando a Figura 3.6 referente ao espectro de DRX do composto obtido e comparando-a com a ficha JPCDF nº 8-52, foi possível constatar que o composto obtido tratava-se realmente de $InPO_4$ ortorrômbico.

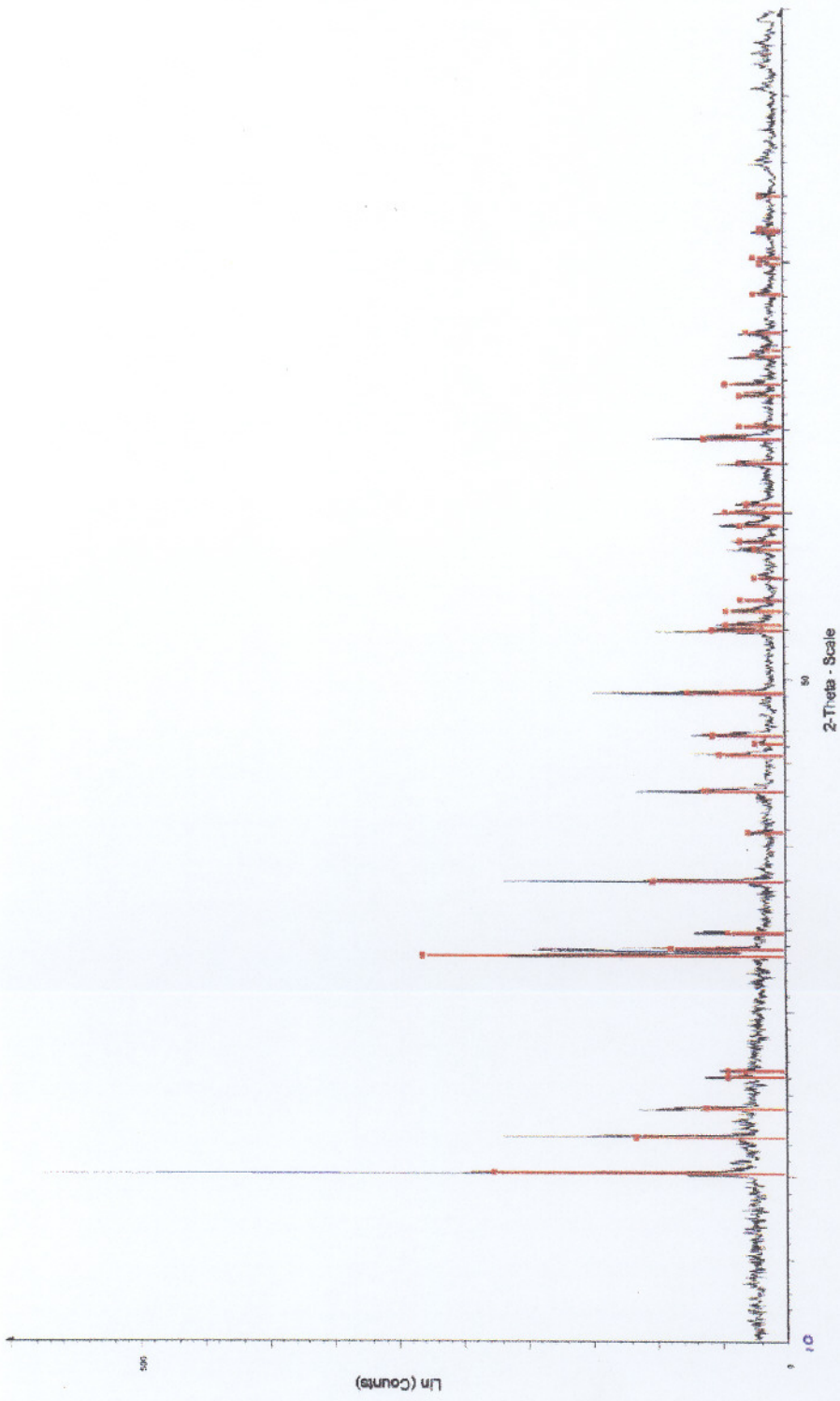

Figura 3.6 – Difratograma de Raios X do composto $InPO_4$.

3.3 – Preparação dos Vidros

Os reagentes utilizados na preparação dos vidros neste trabalho foram o Polifosfato de Índio ($In(PO_3)_3$) e o Fluoreto de Bário (BaF_2). O BaF_2 é um produto da Alfa Aesar (pureza = 99%) e o $In(PO_3)_3$ é preparado a partir da técnica específica descrita no ítem 3.2.2.

A preparação dos vidros inicia-se com a pesagem estequiométrica dos reagentes utilizados, sendo esta mistura de reagentes homogeneizada em almofariz.

A mistura é então colocada em cadinho de platina em forma de tubo (1cm de diâmetro e 10cm de altura) e levada num forno EDG Equipamentos F-1700 à temperatura de 1300ºC para a fusão, mantendo-a nestas condições por uma hora. Após, a temperatura do forno é elevada a 1350ºC por meia hora para uma maior homogeneização, devido a elevada difusão dos componentes.

A temperatura de fusão das várias composições vítreas varia com a concentração de $In(PO_3)_3$. A medida que a concentração de $In(PO_3)_3$ aumenta, aumenta também a viscosidade do líquido. Assim, é necessário então a utilização de temperaturas superiores a 1450ºC e cadinhos na forma de copo (sendo estes de menor tamanho, 3cm de diâmetro e 3cm de altura), para que o líquido, no momento em que for vertido, não solidifique em suas paredes.

Finalmente, a composição é vertida em molde de aço, pré – aquecido à Tg (Temperatura de Transição Vítrea) aproximadamente 550ºC, e levada para mufla mantida nesta mesma temperatura, realizando o recozimento necessário do vidro.

Na Figura 3.7 observamos o fluxograma de preparação dos vidros.

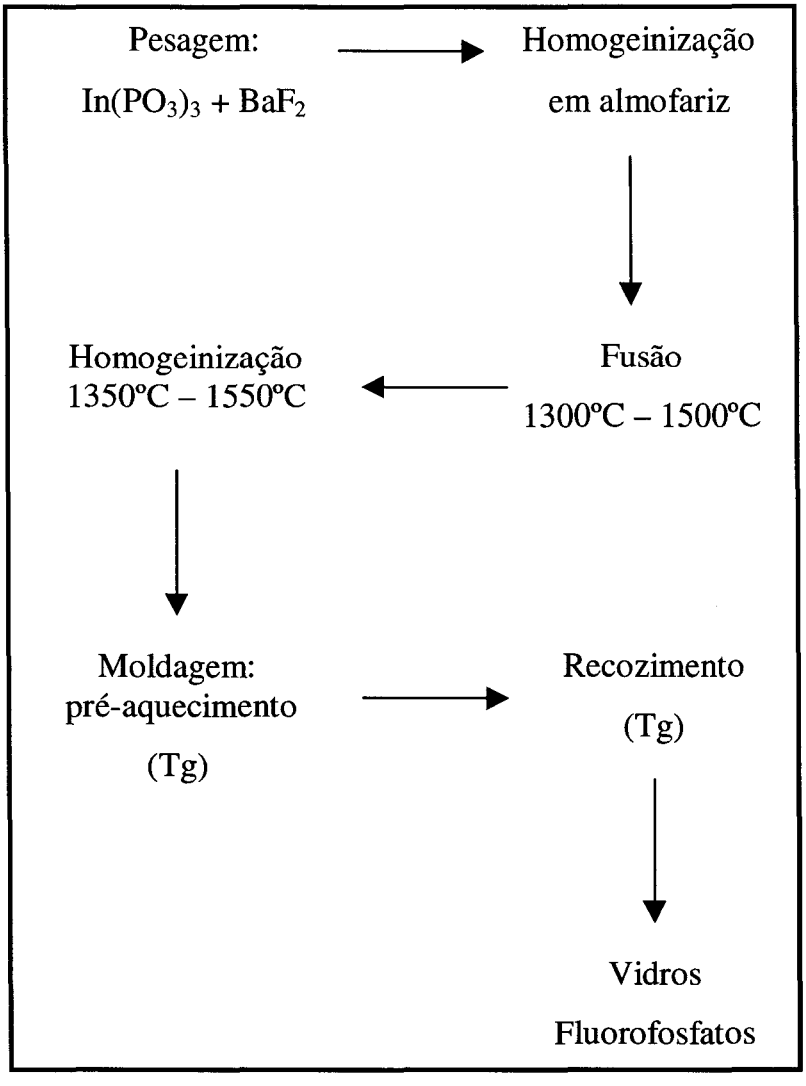

Figura 3.7 – Fluxograma de preparação dos vidros.

3.4 – Sistema Vítreo Estudado

Foi explorado pela primeira vez o sistema vítreo binário a base de $In(PO_3)_3$. A Figura 3.8 apresenta a região de formação dos vidros no sistema vítreo binário $In(PO_3)_3$ - BaF_2. É notável que $In(PO_3)_3$ é formador de vidros e amostras vítreas são obtidas para concentrações com até 70% em mol de BaF_2.

Figura 3.8 – Diagrama de composições vítreas. Região de formação vítrea no sistema binário estudado.

Pode ser observado na Tabela 3.1 as composições vítreas em % mol preparadas para este trabalho.

Tabela 3.1 - Composições Vítreas das amostras do sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$.

Amostra	$In(PO_3)_3$ (%mol)	BaF_2 (%mol)
BI-1	30	70
BI-2	40	60
BI-3	50	50
BI-4	60	40
BI-5	70	30
BI-6	80	20
BI-7	100	00
BI-8	55	45

3.5 – Caracterização dos vidros estudados

Para a caracterização dos vidros foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X e Calorimetria Exploratória Diferencial.

Os estudos por Difração de Raios X são necessários para nos indicar se o material em estudo é amorfo ou não, ou seja, se nele é ausente a periodicidade na estrutura, refletida pela ausência de picos de difração. Foram realizados também estudos de Análise Térmica. A partir dos resultados obtidos foi possível observar se as amostras

apresentavam o fenômeno da transição vítrea (*Tg*), sendo esta observação pré-requisito para a afirmação sobre uma amostra ser vítrea ou não.

3.5.1 – Difração de Raios X

Os Difratogramas de Raios-X foram obtidos pelo método do pó, utilizando o Difratômetro Kristalloflex, radiação CuKα, no intervalo de 2θ entre 5º e 70º.

A Figura 3.9 apresenta o difratograma das amostras do sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2 estudadas neste trabalho. Observando-a é possível constatar a ausência de periodicidade na estrutura, refletida pela ausência de picos de difração e como já dito, característica esta de materiais amorfos.

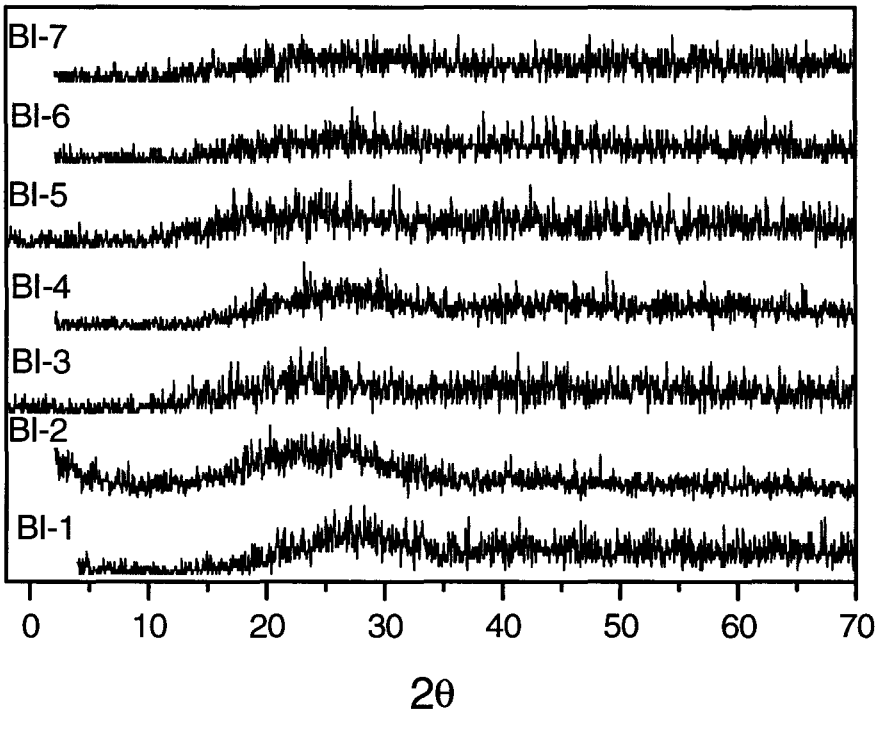

Figura 3.9 – Difratogramas das amostras do sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2 estudadas neste trabalho.

3.5.2 – Análise Térmica

A caracterização térmica das amostras foi realizada utilizando a técnica DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) através do aparelho de análise térmica NETZSCH, DSC 404. As análises foram feitas no Laboratório de Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos, sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 10ºC/min, faixa de temperatura de 400ºC a 900ºC e tamanho de grão das amostras da ordem de 88μm.

Na Figura 3.10 apresentamos a curva de DSC para a amostra BI-3 e na Tabela 3.2 podemos observar as temperaturas características de todas as amostras vítreas envolvidas neste estudo.

Analisando a Figura 3.10, em primeiro lugar notamos a presença do fenômeno de transição vítrea (Tg), sendo esta uma característica determinante de materiais vítreos. Este fenômeno também foi observado em todas as composições estudadas. A transição vítrea corresponde ao momento do desnivelamento da linha de base num evento endotérmico e a Tg desta amostra se encontra em torno de 704ºC.

Entre 770ºC e 811ºC notamos um largo pico endotérmico e em seguida, observamos um pico exotérmico com máximo em torno de 831ºC, correspondente à cristalização do material.

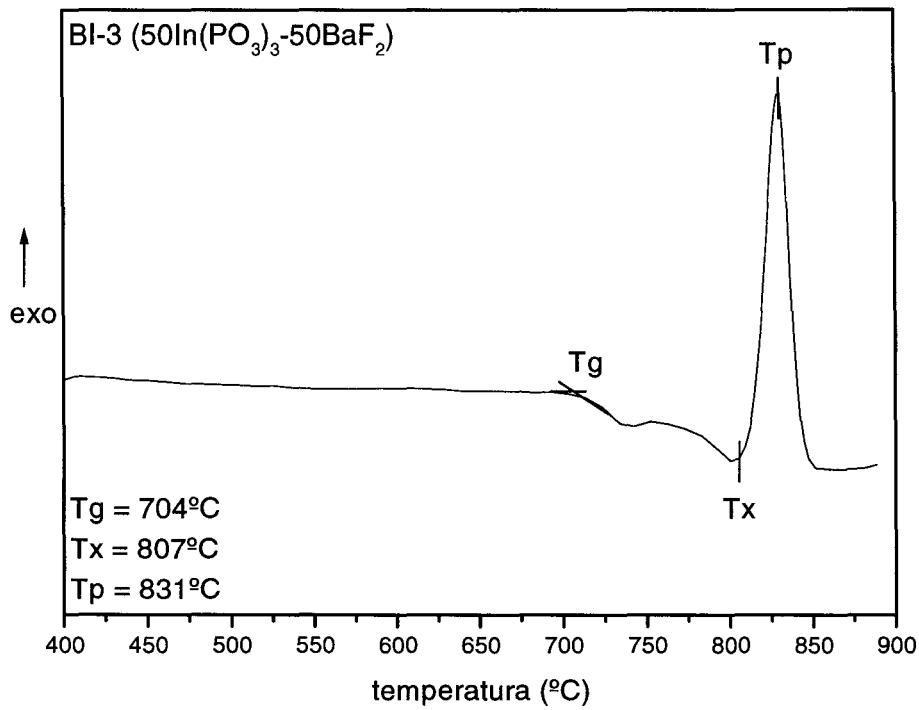

Figura 3.10 – DSC da amostra BI-3 do sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$.

Tabela 3.2 - Temperaturas características dos vidros estudados.

	Temperaturas Características				
AMOSTRA	**Tg (ºC)**	**Tx (ºC)**	**Tp1 (ºC)**	**Tp2 (ºC)**	**Tx-Tg(ºC)**
BI-1	689	803	820		114
BI-2	577	742	770	792	165
BI-3	704	807	831		103
BI-4	530	659	698		129
BI-5	507	682	698	742	175
BI-6	676	811	839		135
BI-7	528	772	811		244

O pico endotérmico observado entre 770ºC e 811ºC nesta amostra também foi observado nas demais amostras contendo mais de 50% mol $In(PO_3)_3$, isso pode nos levar a pensar numa decomposição. Assim, para confirmarmos tal hipótese estudos por Análise Termogravimétrica (TGA) (Figura 3.12) da amostra tratada termicamente nas

temperaturas do início do pico endotérmico (T_1 = 770ºC), do máximo (T_2 = 780ºC) e do final deste pico (T_3 = 811ºC) (Figura 3.11) foram realizados, no intuito de verificar uma possível variação de massa no caso de decomposição.

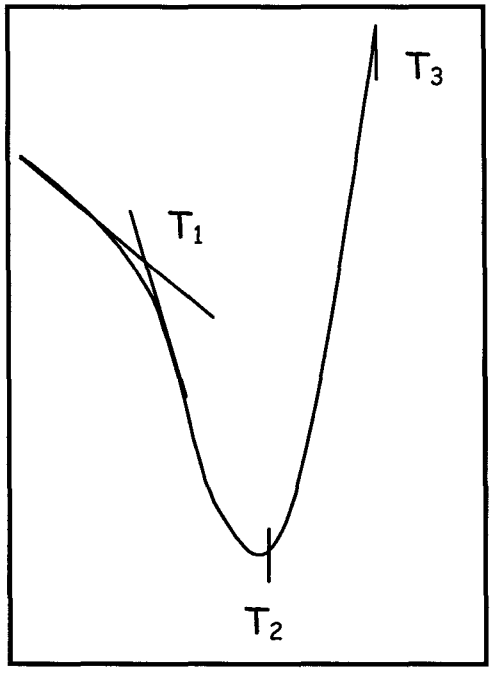

Figura 3.11 – Pico endotérmico entre 770ºC e 811ºC referente à amostra 50%mol-50%mol do sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$.

Entretanto, analisando a Figura 3.12 foi possível notar que esta variação não foi expressiva comparando a amostra com o composto de partida, particularmente se pensarmos na decomposição do $In(PO_3)_3$ em $InPO_4$ e P_2O_5.

Com a exclusão da possibilidade de decomposição, foi estudado o efeito da variação cinética da cristalização, variando a taxa de aquecimento de 2ºC/min a 20 ºC/min numa mesma faixa de temperatura e atmosfera. Estas medidas foram realizadas utilizando amostras em pó com tamanho de grão da ordem de 88μm (Figura 3.13).

Analisando a Figura 3.13, podemos notar o desaparecimento do pico endotérmico a medida que aumentamos a taxa de aquecimento, isto significa que a existência deste pico não é permanente. Em outras palavras, isto corresponde a um fenômeno cinético.

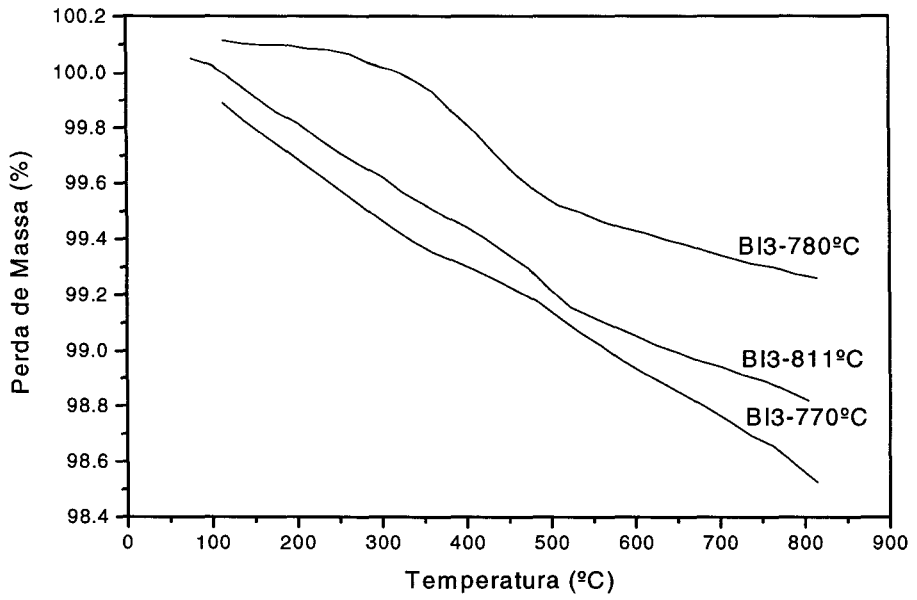

Figura 3.12 - TGA da amostra BI3 em três tratamentos térmicos: 770ºC, 780ºC e 811ºC.

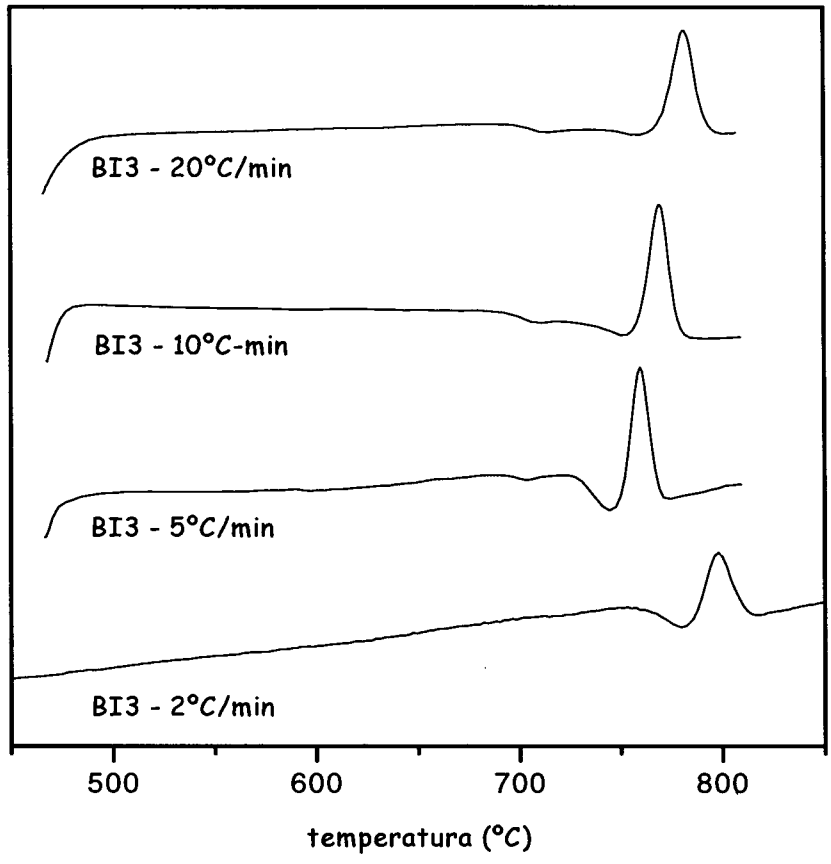

Figura 3.13 – DSC: estudo da variação da taxa de aquecimento da amostra 50-50 do sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$.

Assim, podemos pensar que estamos na presença de um rearranjo estrutural da estrutura polimérica do vidro, formada por cadeias de polifosfato ($(PO_3)_3$).

Ropp e colaboradores[61] também observaram um pico endotérmico em seguida da transição vítrea em vidros a base de $Ca(PO_3)_n$. Neste trabalho os autores atribuem este pico à história térmica de preparação dos vidros, onde podemos obter estruturas com cadeias de fosfatos longas ou curtas. Porém, não trazem nenhuma justificativa ou dados complementares que possam confirmar esta hipótese.

3.6 – Estabilidade térmica dos vidros

A estabilidade vítrea é um conceito um tanto impreciso, pois pode se referir à velocidade de cristalização no resfriamento ou no reaquecimento, aos processos de relaxação próximo de *Tg* ou mesmo à resistência à decomposição química[62]. Entretanto, a estabilidade vítrea é bem definida como sendo a resistência dos vidros frente à devitrificação[63].

Para afirmar que um vidro é estável frente à devitrificação, são utilizados parâmetros, a maioria tomando como base as temperaturas características determinadas através das medidas de DSC, que nos permitem prever a tendência de cada amostra vítrea à cristalização.

Um dos critérios utilizados é a diferença entre as temperaturas de início de cristalização (*Tx*) e de transição vítrea (*Tg*).

$$\Delta T = (Tx - Tg) \qquad 3.4$$

Quanto maior a diferença (*Tx-Tg*), ou seja, quanto maior a distância observada em curvas DSC entre as duas temperaturas características, mais estável será a amostra. Como (*Tx-Tg*) é um fator cinético, as temperaturas devem ser determinadas por medidas de DSC nas mesmas condições de velocidade de aquecimento[62].

Um estudo feito por Uhlmann[64] propõe que o valor de *Tg/Tl* (sendo *Tl* a temperatura de líquido do vidro) poderá determinar a estabilidade dos vidros[65].

Já Gelsing[66], sugeriu que a razão de resfriamento (*Q*) pode determinar a estabilidade dos vidros e que quanto menor for o valor de *Q* maior será a estabilidade do vidro. Como *Q* apresenta dificuldades em ser medido com boa precisão, este critério não é muito utilizado[65].

INFORMAÇÃO

Uma outra medida quantitativa de estabilidade vítrea é a diferença (*Tp-Tg*)[67-69]. Como *Tp* é uma função da velocidade de aquecimento do DSC, o valor de (*Tp-Tg*) pode ser influenciado pela razão de aquecimento[65].

Hruby[70] por sua vez, propôs o critério k_{gl} para a determinação da estabilidade vítrea:

$$k_{gl} = (Tx\text{-}Tg / Tl\text{-}Tp) \qquad 3.5$$

sendo que o baixo valor de k_{gl} resultará numa boa estabilidade vítrea[65].

Entretanto, Thornburg[71] e Lasocka[72] observaram que k_{gl} depende das taxas de resfriamento do líquido formador de vidro e da taxa de aquecimento da amostra durante os experimentos de DSC. Assim, o parâmetro de Hruby deve ser utilizado com cuidado na determinação de estabilidade vítrea, lembrando que a taxa de aquecimento na qual k_{gl} foi determinado deve ser especificada e as comparações devem ser feitas apenas para vidros que tenham sido preparados em condições similares[62].

Iqbal[73] fez um estudo onde combinou o fator termodinâmico com o cinético e propôs o fator de estabilidade para vidros *ST*:

$$ST = (Tx\text{-}Tg) / Q \qquad 3.6$$

Como já dito, o valor de *Q* é muito difícil de ser determinado com precisão e por conseqüência disto a aplicação deste critério de estabilidade é muito limitada[65].

Surinach e colaboradores[74] utilizaram o parâmetro cinético de cristalização, *k(Tg)*, para determinar a estabilidade dos vidros e sugerem que baixos valores de *k(Tg)* determinam maior estabilidade vítrea. Hu Lili e colaboradores[75] sugerem ainda que o fator cinético de cristalização, *k(T)* ou *k(Tp)*, determinam a estabilidade dos vidros e que

quanto menor o valor de *k(T)* ou *k(Tp)* maior será a estabilidade vítrea. Os critérios que utilizam *k(Tg)*, *k(T)* ou *k(Tp)* como parâmetros de estabilidade não podem determinar com precisão a estabilidade vítrea, pois são muito influenciados pela velocidade de aquecimento em que a medida de DSC foi realizada. Desta forma, suas aplicações também são muito limitadas[65].

Yang Qiuhong e colaboradores[77] introduziram o fator de estabilidade *A*:

$$A = \Delta T / Tl \qquad 3.7$$

onde $\Delta T = (Tx - Tg)$ e propuseram o critério *ky(T)*:

$$ky(T) = v \exp(-E / RT \,.\, A) \qquad 3.8$$

e assumiram que um baixo valor de *ky(T)* determina uma boa estabilidade vítrea. Entretanto, *ky(T)* não pode determinar a estabilidade dos vidros quando o fator de freqüência (*v*) ou a energia de ativação da cristalização (*E*) entre os vidros estudados forem próximas.

Saad e Poulain[77] também propuseram um parâmetro para a investigação da estabilidade vítrea, chamado de critério *S*:

$$S = (Tp - Tx)(Tx - Tg) / Tg \qquad 3.9$$

Este critério leva em consideração a forma do pico de cristalização (*Tp-Tx*). É sugerido que picos de cristalização mais largos determinam vidros mais estáveis, pois argumenta-se que quanto mais largo é o pico maior é o tempo de cristalização e isso

corresponde, em conseqüência, a uma menor taxa de devitrificação, ou seja, uma maior estabilidade térmica frente à cristalização.

Para uma melhor comparação, a estabilidade térmica entre as amostras estudadas devem ser determinadas utilizando sempre o mesmo parâmetro de estabilidade. Sendo assim, para este estudo o parâmetro de estabilidade escolhido foi o *(Tx-Tg)* (equação 3.4).

Através da Figura 3.14 podemos observar o gráfico de *(Tx-Tg)* por %mol $In(PO_3)_3$ das amostras estudadas. Neste gráfico não foram inclusos os dados da amostra BI-7, com 100% mol $In(PO_3)_3$, para ser possível avaliarmos a estabilidade térmica das amostras com a presença do modificador BaF_2.

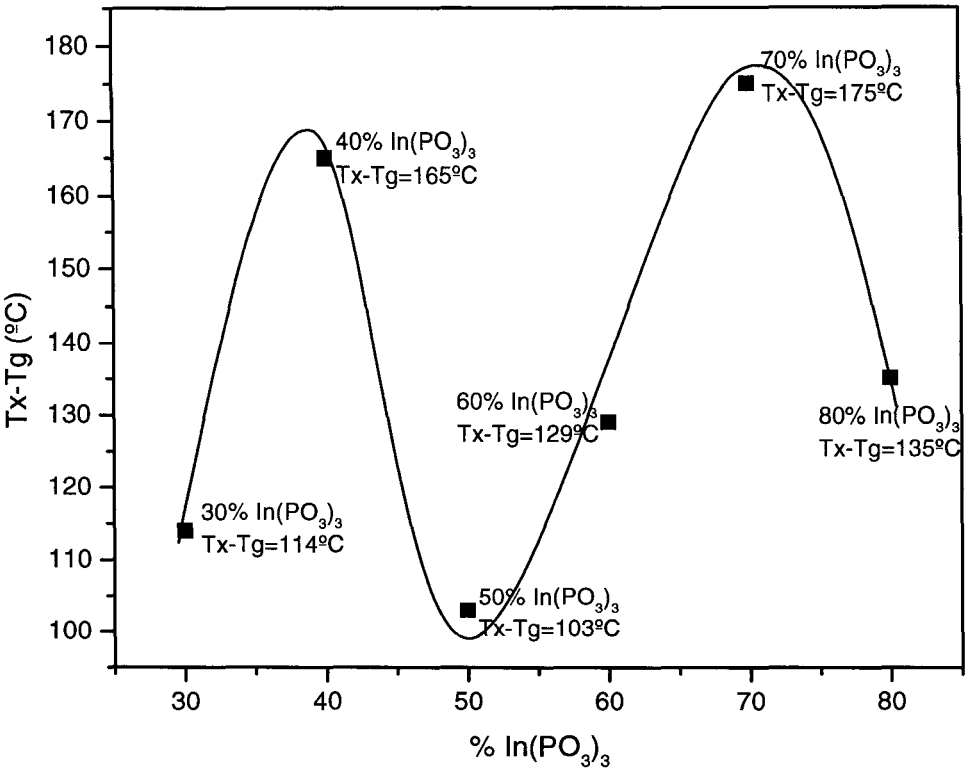

Figura 3.14 - Estabilidade térmica dos vidros (Tx-Tg) em função da % $In(PO_3)_3$.

Analisando a Figura 3.14 é possível notar que 2 amostras podem ser consideradas as de maior estabilidade térmica frente à devitrificação. São as amostras BI-5, com 70%mol de $In(PO_3)_3$ e BI-2, com 40%mol de $In(PO_3)_3$. Devemos lembrar que as amostras acima de 50% mol $In(PO_3)_3$ necessitam de altas temperaturas para a fusão pois apresentam altas viscosidades.

Através do estudo do pico endotérmico já discutido neste capítulo, foi levantada a hipótese de estar ocorrendo um possível rearranjo estrutural nas amostras com mais de 50%mol $In(PO_3)_3$. Observando a Figura 3.14, nota-se que a concentração de $In(PO_3)_3$ possui um papel importante na formação vítrea, podendo ser verificado de maneira clara por dois tipos de rearranjo estrutural, onde a composição BI-3, com 50%mol de $In(PO_3)_3$, pode ser vista como o ponto limite que separa estes dois tipos de estrutura.

Assim, estudos estruturais são necessários para entender melhor a formação vítrea neste sistema.

É necessário ressaltar que a incorporação de $In(PO_3)_3$ leva à formação de vidros estáveis frente a cristalização. Para a preparação de janelas nós nos limitamos às composições vítreas com concentrações de $In(PO_3)_3$ abaixo de 50%, pela facilidade durante o processo de preparação.

3.7 – Efeito do Cátion na Formação Vítrea

No presente estudo, foi importante analisar o efeito da incorporação de cátions de diferentes tamanhos, no intuito de melhor analisar a formação vítrea nesses sistemas vítreos ainda desconhecidos.

Para este fim, foram estudados os sistemas binários $In(PO_3)_3 - MF_2$ (M = Ca, Sr). No caso do sistema $In(PO_3)_3 - CaF_2$, pudemos observar que durante o processo de fusão das diferentes composições estudadas, não houve a formação vítrea, seja por resfriamento rápido ou lento. Por outro lado, com a incorporação de SrF_2 no lugar de CaF_2, foi possível obter algumas amostras vítreas. Porém, as amostras obtidas apresentaram alta tendência a devitrificação.

Nos componentes os tamanhos de raio crítico se comportam da seguinte forma: r Ba^{2+} (1,34) > r Sr^{2+} (1,13) > r Ca^{2+} (0,99). Assim, podemos notar o efeito que o tamanho do cátion exerce na formação vítrea, tendo então um papel fundamental. Os cátions de maior tamanho ($r \geq 1,13$) podem formar vidro com a adição de $In(PO_3)_3$ com maior facilidade.

Estudos estruturais mais detalhados são necessários para explicar melhor a formação vítrea e o papel do tamanho do cátion.

CAPÍTULO 4

ESTUDO ESTRUTURAL DOS VIDROS

4.1 – Introdução

As diferentes propriedades dos vidros está relacionada com a estrutura, em nível molecular. Para vidros fosfatos, vários trabalhos foram relatados para explicar a formação vítrea, tais como Martin[78], Abe[79] e Van Wazer[80].

O mais surpreendente é que somente recentemente foi possível obter informações mais precisas do P_2O_5, conhecido como bom formador de vidros. Isto foi possível graças ao emprego de novas sondas estruturais que inclui Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de Difração de Raios X (EDRX) e Difração de Neutrons. Tais ferramentas permitiram que informações precisas em relação aos diferentes tipos de ligações no vidro fossem obtidas.

Nos vidros fluorofosfatos, é comprovado que a incorporação de 5% $Ba(PO_3)_3$ em concentrações equimolares de SrF_2 e AlF_3 leva à formação vítrea. As estruturas dos

vidros neste caso, estão além das regras formuladas por Zachariansen[21], pois elas consistem de unidades octaédricas ($AlF_{6-x}O_x$) ligadas em uma, duas e até três dimensões por átomo de F e O[81].

No presente trabalho, foi mostrado no capítulo anterior o efeito da incorporação de $In(PO_3)_3$ na formação vítrea. Com o intuito de avaliar melhor esta formação vítrea, foi realizado um estudo estrutural através de técnicas de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, Espalhamento Raman e Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P.

4.2. – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num Espectrofotômetro (Perkin Elmer, Spectrum 2000) na região de 4000 a 400 cm^{-1}, em pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas para diferentes composições vítreas, variando as concentrações de $In(PO_3)_3$ e de BaF_2 no sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2. A Figura 4.1 apresenta os espectros na região de 400cm^{-1} a 1400cm^{-1}, onde temos a maioria das absorções observadas.

É conhecido da literatura[82,83] que as bandas entre 850cm^{-1} e 1200cm^{-1}, aproximadamente, são atribuídas a diferentes grupos metafosfato na forma de cadeia, anel ou grupos terminais.

A banda observada em torno de 1230cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento assimétrico (νas)P=O[84]. A medida que a concentração de BaF_2 aumenta no sistema binário, esta banda desloca-se para 1200cm^{-1} aproximadamente, agora atribuída à vibração de estiramento simétrico (νs)P=O[85]. É observada também uma banda entre 1000cm^{-1} e 800cm^{-1}, atribuída à vibração de estiramento assimétrico das ligações P-O-P em configurações metafosfato, ou seja, $(\nu as)PO_2^-$[86].

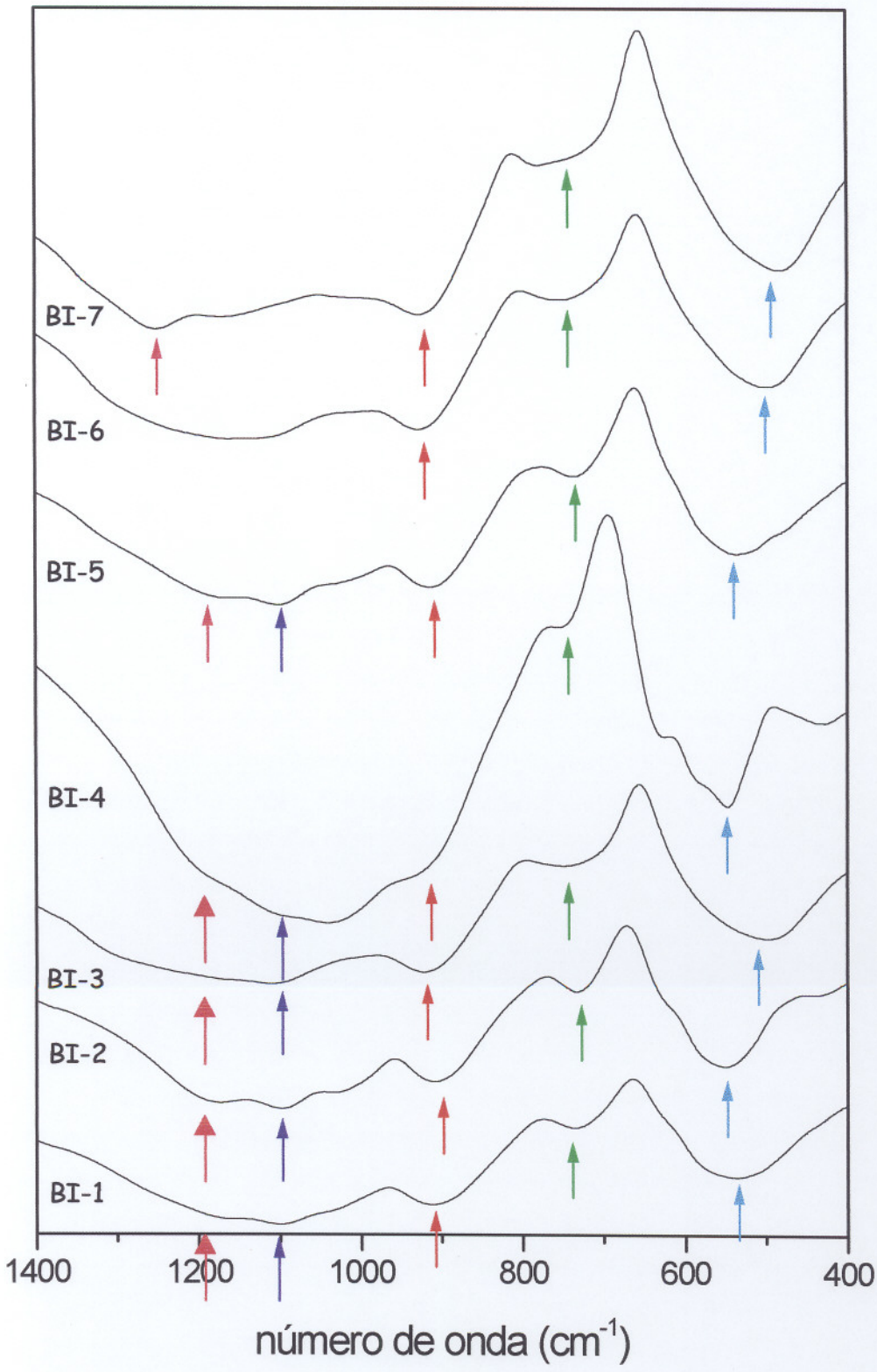

Figura 4.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras em estudo do sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$.

Estudos vibracionais na região de 1200cm^{-1} a 850cm^{-1} no sistema vítreo P_2O_5-Na_2O, realizados por Moustafa[86], mostraram cinco bandas: 908, 935, 1022, 1130 e, aproximadamente, 1209cm^{-1}. A banda em torno de 908cm^{-1} foi atribuída à vibração de estiramento assimétrico (vas) de grupos P-O-P ligados a cadeias lineares metafosfato[87-89], enquanto que a banda em 935cm^{-1} foi atribuída à vibração de estiramento assimétrico (vas) de grupos P-O-P ligados a grandes anéis metafosfato[83,90]. Já a banda em 1022-1030cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico (vas) de grupos P-O-P ligados a pequenos anéis metafosfato, como o ciclotrifosfato [$P_3O_9^{-3}$][91]. Por fim, a banda em 1130cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico (vas)PO_2^-[91,92]

A banda entre 800cm^{-1} e 700cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento simétrico (vs)P-O-P[85]. Entre 600cm^{-1} e 450cm^{-1} são observadas as vibrações de deformação (δ)O-P-O e P=O[86]. Em torno de 1100cm^{-1} é possível notar uma banda referente à vibração de estiramento assimétrico (vas) das ligações P-O-P em grupos pirofosfato (PO_3^{2-})[86]. Esta banda é observada somente em composições vítreas com mais de 50%mol BaF_2, o que nos leva a acreditar que estamos passando da estrutura metafosfato para a pirofosfato com o aumento da concentração de BaF_2, devido a quebra da cadeia metafosfática.

No intuito de confirmarmos esta quebra de cadeia, assim como o rearranjo estrutural sugerido no estudo do pico endotérmico e no estudo da estabilidade térmica já comentados no capítulo anterior, estudos complementares de Espalhamento Raman e Ressonância magnética do ^{31}P foram necessários e seus resultados são mostrados na seqüência deste capítulo.

Para uma melhor visualização, na Tabela 4.1, apresentamos as atribuições relativas às bandas dos vidros estudados.

Tabela 4.1: Atribuições relativas às bandas dos vidros estudados.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
600 – 450	δ O-P-O e δ P=O
800 – 700	νs P-O-P
1000 – 800	νas P-O-P (PO_2^-)
1100	νas P-O-P (PO_3^{2-})
1200	νs P=O
1230	νas P=O

4.3 – Espalhamento Raman

As medidas de Espalhamento Raman foram realizadas com amostras em pó, utilizando o equipamento Jobin-Yvon, T64000, acoplado a um microscópio Olympus BX40., pertencente ao Laboratório de Semicondutores do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Utilizou-se um laser *coherent*, modelo Innova 70, l = 514,5 nm e potência de 10mw, nas regiões de 400 – 800 cm^{-1} (região 1) e de 700 – 1150 cm^{-1} (região 2).

A Figura 4.2 representa o espectro Raman das amostras estudadas do sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2 e do $In(PO_3)_3$ cristal na região 1 e a Figura 4.3 representa o espectro Raman das amostras estudadas do sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2 e do $In(PO_3)_3$ cristal na região 2.

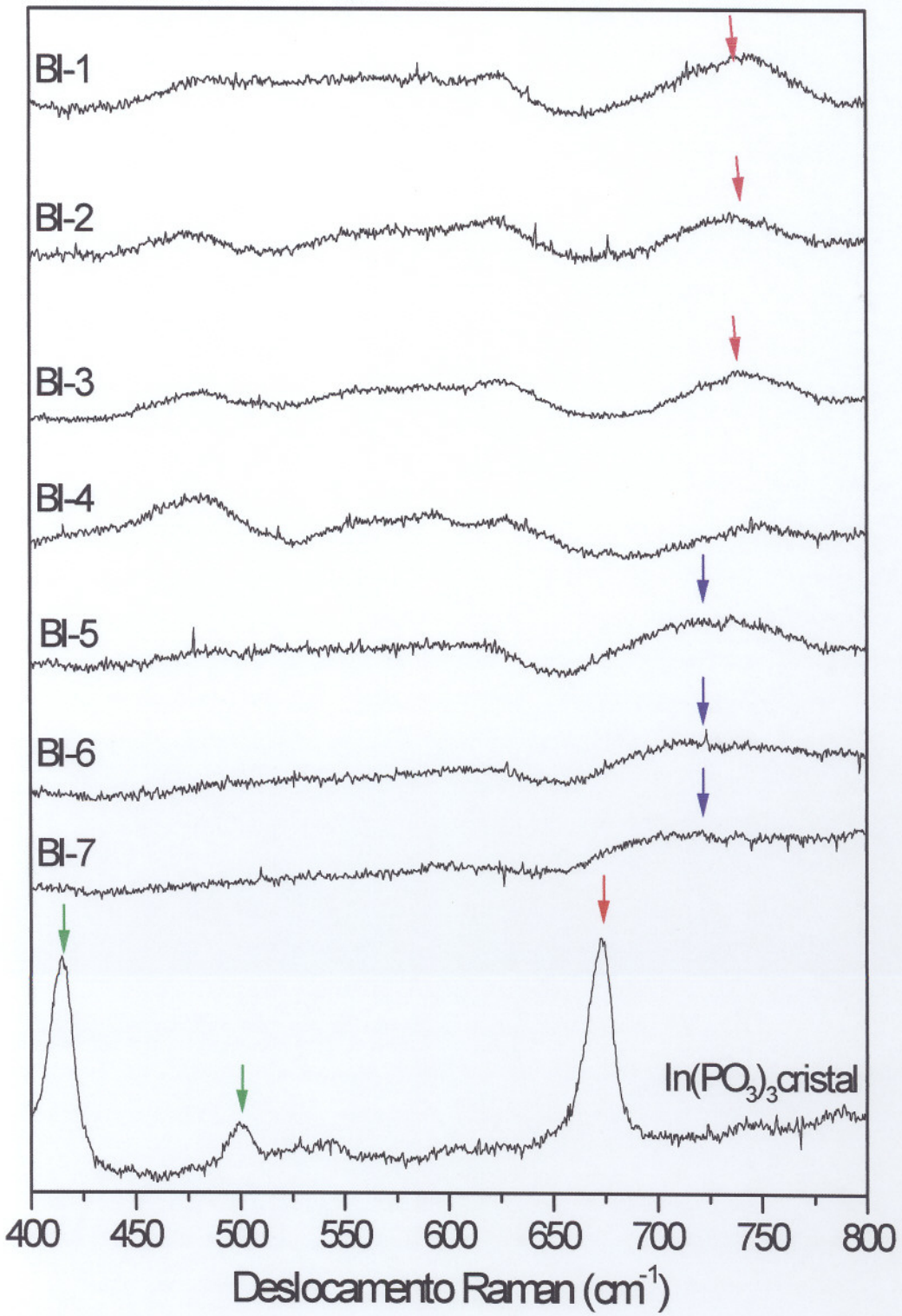

Figura 4.2 – Espalhamento Raman das amostras em estudo do sistema binário $In(PO_3)_3$ –BaF_2 e do $In(PO_3)_3$ monoclínico na região 1 (400 – 800 cm^{-1}).

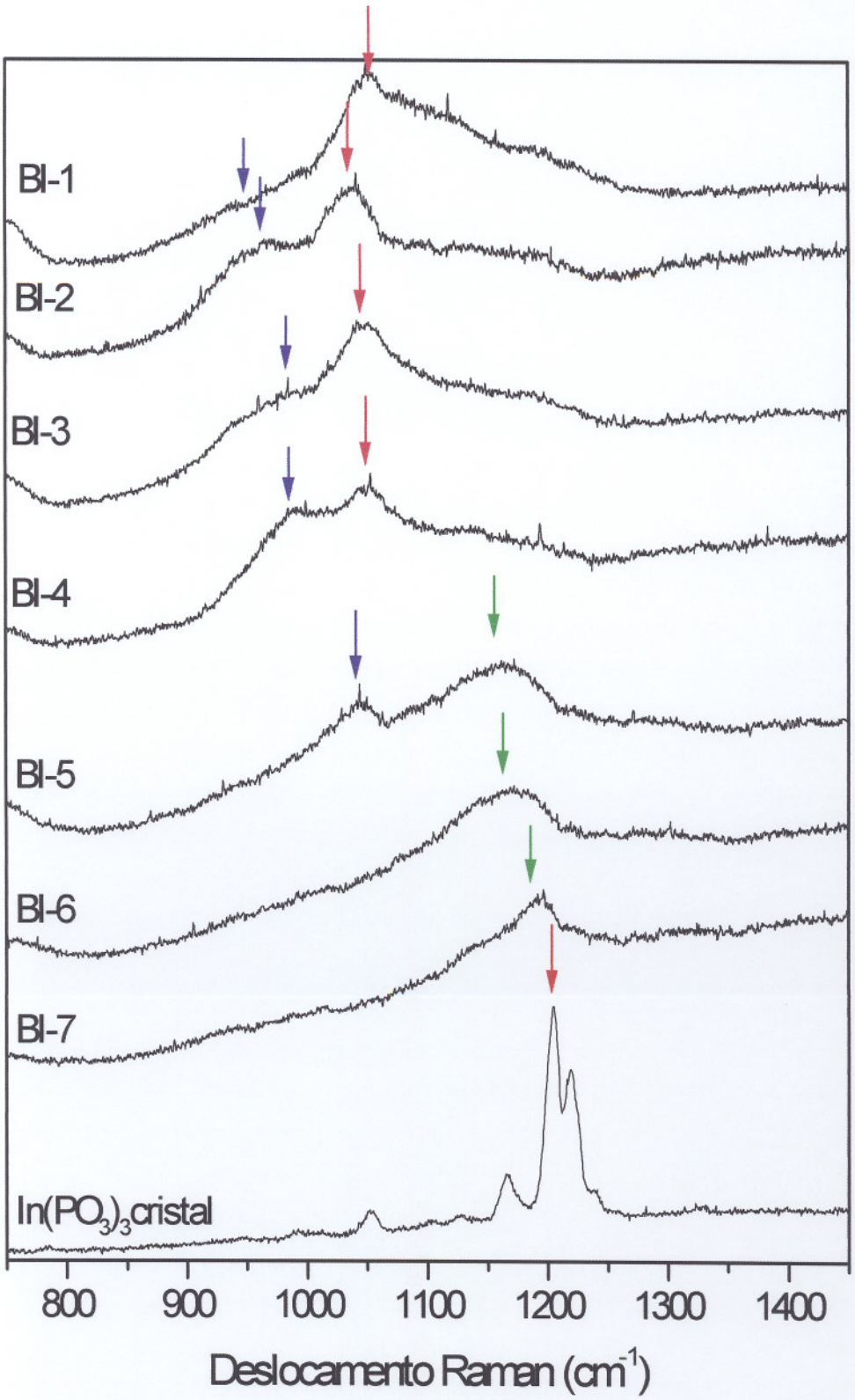

Figura 4.3 – Espalhamento Raman das amostras em estudo do sistema binário $In(PO_3)_3$ –BaF_2 e do $In(PO_3)_3$ monoclínico na região 2 (700 – 1500 cm^{-1}).

Analisando separadamente os espectros do $In(PO_3)_3$ monoclínico (cristal) nas duas regiões observamos na região de alta freqüência (região 2) do espectro duas bandas fortes em 1200 e 1220 cm^{-1} e duas bandas fracas em 1050 e 1160 cm^{-1}. Nas regiões de média e baixa freqüências (região 1) observamos uma banda em 670 cm^{-1} e duas bandas são observadas entre 400 e 500 cm^{-1}. Para a atribuição destas bandas foi feita uma comparação com o trabalho de Nga e colaboradores[93], que utilizou o $Gd(PO_3)_3$. Este composto também é monoclínico e o espectro apresentado pelo autor é muito similar ao do $In(PO_3)_3$ apresentado neste trabalho.

A linha forte em 1200 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento simétrico (νs) P-O não ligado. Esta banda aparece em 1203 cm^{-1} para o $Gd(PO_3)_3$. A banda em 670cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento simétrico (νs) P-O ligado (aparecendo em 681 cm^{-1} para o $Gd(PO_3)_3$). As bandas que aparecem na região entre 400 e 500 cm^{-1} são atribuídas para a vibração de deformação $(\delta)PO_2$.

Analisando os espectros da região 1 relativos aos vidros estudados no sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$. observamos uma banda em torno de 725 cm^{-1} nas amostras de BI-5 a BI-7, atribuída à vibrações de estiramento simétrico (νs) P-O-P ligado. Nota-se que esta banda desloca-se para 740 cm^{-1} nas amostras de BI-4 a BI-1, com um aumento relativo na intensidade, devido à diminuição da concentração de $In(PO_3)_3$ na amostra.

Agora, analisando os espectros da região 2 relativos aos vidros estudados no sistema binário $In(PO_3)_3 - BaF_2$. observamos uma banda larga em 1180 cm^{-1} nas amostras BI-7 e BI-6, atribuída à vibração do estiramento simétrico (νs) PO_2. Observa-se que esta banda desloca-se para 1160 cm^{-1} com um aumento relativo na intensidade na amostra BI-5, devido à diminuição da concentração de $In(PO_3)_3$ na amostra. Ainda nesta região, uma banda em torno de 1050 cm^{-1} é observada nas amostras de BI-1 a BI-4, atribuída à vibração do estiramento simétrico (νs) PO_3, grupo pirofosfato. Nota-se

também nesta figura o aparecimento de uma banda em torno de 980 cm^{-1}, atribuída à vibração de estiramento simétrico (νs) $P(O,F)_4$ do grupo ortofosfato. Os mesmos resultados também foram obtidos por Portier[94] e Gan Fuxi[95,96] em estudo realizados com vidros de $Na(PO_3)_3$ dopado com NaF e $Al(PO_3)_3$ dopado com AlF_3, respectivamente.

O deslocamento da banda mais forte, de 1180 cm^{-1} para 1050cm^{-1}, nos indica uma depolimerização da cadeia metafosfática conforme a concentração de BaF_2 aumenta na composição da amostra.

Através deste estudo, a hipótese da quebra da cadeia fosfática com o aumento da concentração de BaF_2 na amostra, levantada no estudo por espectroscopia vibracional na região do infravermelh, é reafirmada e ainda é possível observar que esta quebra de cadeia se inicia nas amostra com mais de 30%mol BaF_2. Além disso, também foi possível observar o aparecimento das bandas relativas à vibração de estiramento simétrico do grupo ortofosfato, provavelmente referentes ao ortofosfato de índio ($P(O,F)_4$).

Para uma melhor visualização, estão apresentadas na Tabela IV as atribuições relativas às bandas dos vidros estudados e do cristal de $In(PO_3)_3$.

Tabela 4.2: Atribuições relativas às bandas dos vidros estudados.

Desvio Raman (cm^{-1})	**Atribuição**
400-500	$\delta\ PO_2$
670	ν_s P-O ligado
725	ν_s P-O-P ligado
980	$\nu_s\ P(O,F)_4$
1050	$\nu_s\ PO_3$ (pirofosfato)
1180	$\nu_s\ PO_2$
1200	ν_s P-O não ligado

Para comprovar os resultados de depolimerização da cadeia metafosfática com o aumento da concentração de BaF_2 nas amostras obtidos através dos estudos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e dos estudos por espalhamento raman, foi realizado o estudo da estrutura por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do ^{31}P. Estes dados estão apresentados a seguir.

4.4 – Ressonância Magnética Nuclear do ^{31}P

Os espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um Espectrômetro Varian 400 *Inova* com magneto super condutor de 9,4 Tesla, operando em 161,8MHz com rotação segundo ângulo mágico (MAS) em freqüências entre 4,5kHz e 6,3kHz. O gerador de radio freqüência (RF), sistema de transmissão, modulação e recepção, estão conectados a uma *Sparc Station 5* da Sun, cujo software controlador é o VNMR. A sonda utilizada foi a CPMAS da Varian que utiliza rotores (nitrato de silício) de 7mm de diâmetro. As amostras em pó foram seladas nestes rotores e os desvios químicos foram medidos relativos a H_3PO_4-85%. Para otimizar a relação sinal/ruído, foi utilizado um tempo de repetição de 20s-50s com a largura do pulso de 2μs. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear no Departamento de Física da USP – São Carlos.

Devido a intensa anisotropia de desvio químico em torno dos vários átomos de fósforo, o espectro isotrópico será rodeado por bandas laterais rotacionais. Estas bandas laterais são resultado da rotação do rotor e podem ser facilmente distinguidas dos picos isotrópicos devido ao fato de suas posições mudarem com a freqüência de rotação do rotor, enquanto que as posições dos picos isotrópicos não mudam[97].

A estrutura dos vidros fosfatos é usualmente descrita por grupos Q^n (Figura 4.4), os quais são unidades estruturais básicas formadas por tetraedros PO_4, onde n (= 0, 1, 2 e 3) é o número de átomos de oxigênio ligantes por tetraedro.

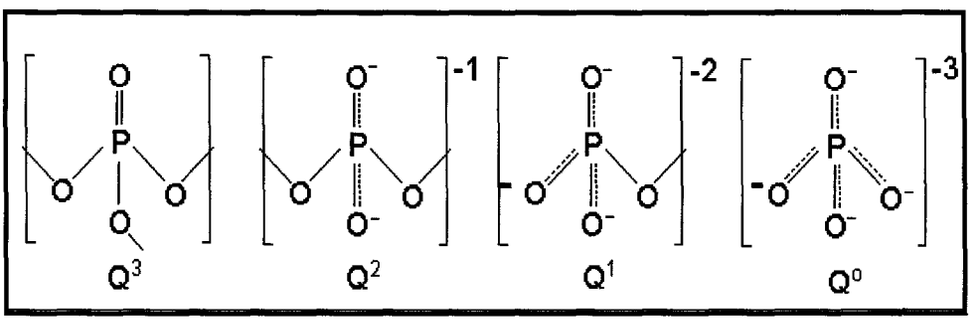

Figura 4.4 – Unidades estruturais básicas, formadas por tetraedros PO_4,dos vidros fosfatos.

O desvio químico do ^{31}P de cada espécie Q^n ocorre em regiões espectrais bem separadas[98,99], favorecendo a determinação do grau de polimerização do tetraedro e depende do número de átomos de oxigênio ligantes ligados ao átomo de fósforo como também dos ligados ao forte campo eletrostático do cátion, em ponte com os átomos de oxigênio não ligantes. O campo eletrostático indica a habilidade do cátion em atrair elétrons e pode ser expressa por *z/r*, onde *z* e *r* são a carga iônica e o raio, respectivamente. Os átomos de bário e índio presentes nos vidros utilizados neste estudo possuem grande raio iônico, resultando num pequeno campo eletrostático e, neste caso, um baixo efeito de proteção do fósforo é esperado.

As amostras utilizadas neste estudo foram as já descritas na Tabela 3.1, assim como os cristais de $In(PO_3)_3$ e $InPO_4$.

Na Figura 4.5 estão representados os espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P dos vidros estudados, bem como dos cristais de $In(PO_3)_3$ e $InPO_4$. As posições dos picos isotrópicos destes espectros foram obtidas através de ajustes de linha Gaussianas. Seus respectivos valores estão apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 4.6.

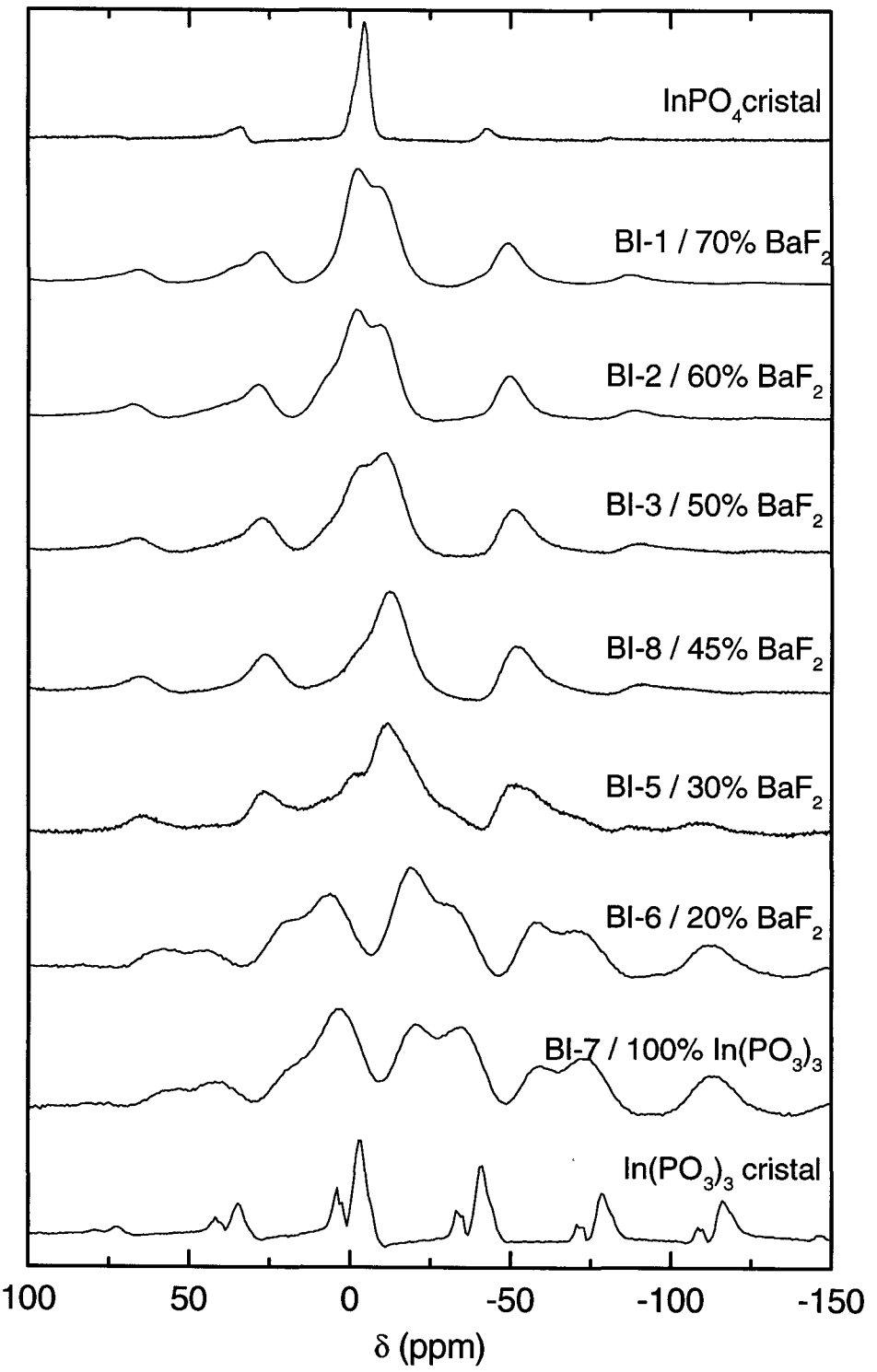

Figura 4.5 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medidos na freqüência de 161,8MHz dos vidros e cristais estudados.

Tabela 4.3 – Valores dos desvios químicos das amostras estudadas.

Amostras	Desvio Químico (ppm)					
BI-1	6,1	-1,6	-10,3			
BI-2	6,6	-1,5	-10,2			
BI-3	6,4	-1,7	-11,2			
BI-4	6,1	-1,7	-11,9			
BI-5	7,4	-1,5	-10,3	-17,0	-29,7	
BI-6				-18,3	-32,2	
BI-7				-19,5	-34,8	
BI-8	6,8	-1,8	-12,4			
$In(PO_3)_3$ cristal					-33,2	-40,6
					-35,1	-44,1
$InPO_4$ cristal			-4,6			

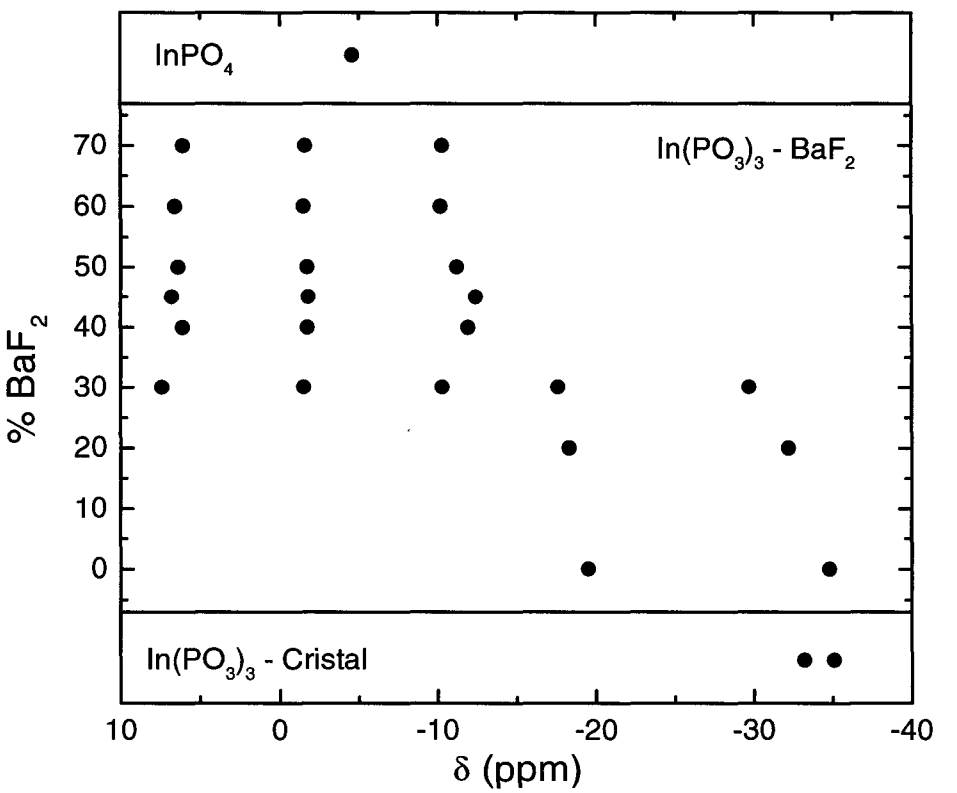

Figura 4.6 – Desvios químicos das amostras estudadas.

É conhecido da literatura que no cristal de $In(PO_3)_3$ (trimetafosfato de índio), o In^{3+} está coordenado por seis átomos de oxigênio de seis tetraedos PO_4 diferentes. Por outro lado, cada tetraedro PO_4 divide quatro átomos de oxigênio com dois íons In^{3+} diferentes e mais dois outros teraedros PO_4 diferentes. É desta forma que temos um crescimento das cadeias tetraédricas $(PO_3)_n$ paralelas ao eixo z (Figura 4.7)[100].

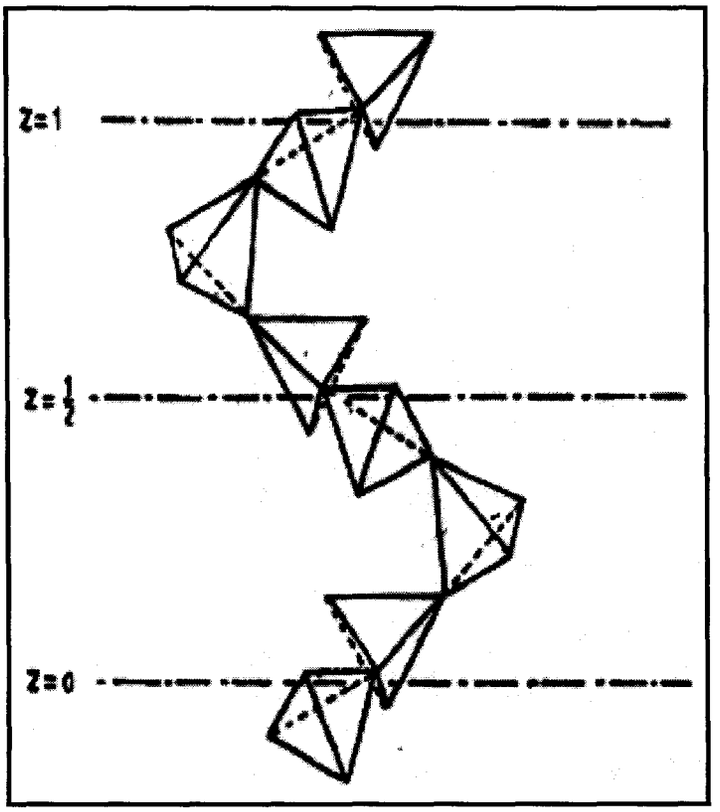

Figura 4.7 – Representação da cadeia em forma de hélice do $(PO_3)_n$, paralela ao eixo z.

A figura 4.8 representa uma parte da estrutura em projeção no plano xy para $0<z<1/2$. Foi constatado que a estrutura é contínua a partir dos octaedros de oxigênio ao redor do átomo de índio e dos tetraedros PO_4[100].

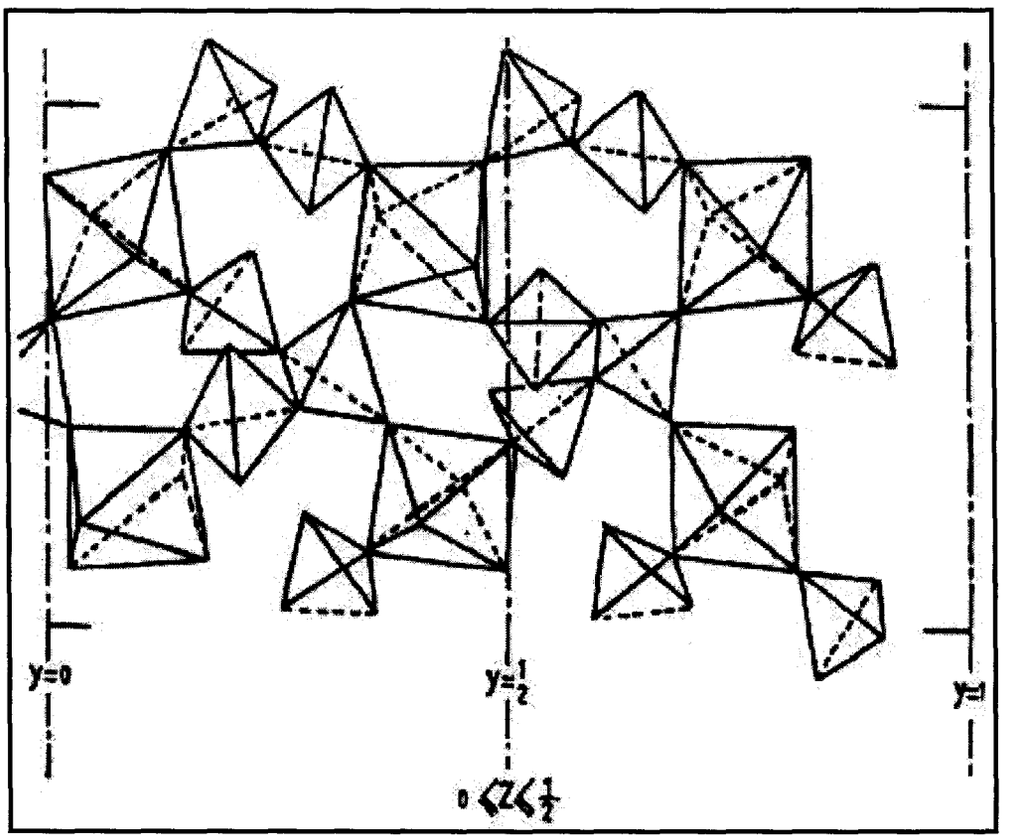

Figura 4.8 – Representação de metade da cela unitária de $In(PO_3)_3$ (o<z<1/2).

Desta forma, analisando o espectro do $In(PO_3)_3$ cristal (Figura 4.5), os picos isotrópicos centrados em –33,2ppm a –44,1ppm foram atribuídos à espécies do grupo Q^2 metafosfato (ligações do tipo P-O-P).

O espectro da amostra BI-7/100%$In(PO_3)_3$ (Figura 4.5) apresentou um pico isotrópico centrado em –34,8ppm, relacionado com espécies do grupo Q^2, e um outro pico isotrópico centrado em –19,5ppm, que provavelmente está relacionado com espécies do grupo Q^1, através de ligações do tipo P-OH, devido a presença de água nas amostras pelo fato delas não terem sido preparadas em câmara seca.

No estudo feito por Brow[99] utilizando a amostra vítrea $x(Na_2O+H_2O).(1-x)P_2O_5$, foi verificado que na presença de água ocorre uma depolimerização da cadeia metafosfática dada pela seguinte reação:

$$2\,Q^n + H_2O \rightarrow 2Q^{n-1} \qquad (4.1)$$

prevista pela teoria formalizada de Van Wazer[101], que diz que com a adição de água há a quebra das pontes de oxigênio ligantes formando oxigênios não ligantes, com o intuito de acomodar o cátion alcalino e os oxigênios adicionais.

Em outro estudo, realizado por Bunker e Sales[102,103], também foi observada uma redução da cadeia metafosfática pela presença de água, devido a hidrolise das pontes P-O-P, gerando duas cadeias com terminação P-OH.

Com o aumento da concentração de BaF_2 no sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2 (Figura 4.5, BI-6 a BI-1), foi observado um deslocamento dos picos isotrópicos para a região de baixo campo, indicando uma forte depolimerização da cadeia metafosfática. A amostra BI-5 apresentou um pequeno deslocamento do pico isotrópico metafosfato de –34,8ppm (relativo a BI-7) para –29,7ppm, além de ter ocorrido uma forte diminuição em sua intensidade. Também foi observado um deslocamento da linha centrada em –19,5ppm (relativo a BI-7) para –17,0ppm, também com uma forte diminuição em sua intensidade.

Além disso, foi verificada a presença de três novos picos isotrópicos posicionados em 7,4ppm, -1,5ppm e –10,3ppm. O pico isotrópico posicionado em –10,3ppm pode ser atribuído à formação de espécies do grupo Q^1 devido a depolimerização da cadeia metafosfática, resultando em grupos pirofosfato terminais, monofluorfosfato (PO_3F) e difluorfosfato (PO_2F_2). Estes resultados estão de acordo com o trabalho realizado por Fletcher e colaboadores[104], onde estudaram o sistema binário $Al(PO_3)_3$ – BaF_2 e observaram, no espectro de RMN do ^{31}P, a presença dos picos isotrópicos em –12ppm.(73%BaF_2) e em –7ppm (78%BaF_2), atribuídos à espécies do grupo pirofosfato.

Esta afirmação também pode ser confirmada através do trabalho realizado por Brow e colaboradores[105] que estudaram o composto Na-P-O-F e, através de medidas de RMN do ^{31}P, verificaram que o átomo de flúor se "aloja" preferencialmente na posição do átomo de oxigênio, formando ligações do tipo P-F em posições terminais da cadeia (grupos terminais PO_3F), que são espécies do grupo Q^1 (pirofosfato).

Anma e colaboradores[106] classificaram os espectros de RMN do ^{31}P em dois tipos. O primeiro envolvendo espécies do grupo tetraédrico PO_4 e o segundo, espécies do grupo pseudotetraédrico $PO_{4-x}F_x$. Desta forma, sugerem a coexistência de tetraedros PO_3F e PO_2F_2 (pirofosfatos terminais) a partir da separação do $PO_{4-x}F_x$, no sistema vítreo Sn-Pb-P-F-O, de acordo com as seguintes reações:

$$PO_{4-x}F_x = PO_3F + PO_2F_2 \qquad (4.2)$$

$$P\text{-}F = PO_3F + 2\,PO_2F_2 \qquad (4.3)$$

Outros estudos também mostraram que com a adição de flúor na cadeia metafosfática ocorre uma redução do comprimento da mesma, devido a formação de espécies PO_3F (e PO_2F_2 para concentrações um pouco mais altas de flúor) terminais do grupo Q^1. Aumentando ainda mais a concentração de flúor no sistema vítreo (acima de 50%mol), a cadeia quebra-se formando $(P_2O_7)^{4-}$ e $(P_2(O,F)_7)$, ou seja, a estrutura muda de metafosfato para dímeros pirofosfatos[107-111,112,113,114]

Chowdari e colaboraores[115] estudaram duas séries de vidros, $xF_2 : (1\text{-}x)LiPO_3$ e $xLiF : (1\text{-}x)LiPO_3$, utilizando as técnicas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Estes autores observaram que com o aumento da concentração de flúor há a diminuição do número de átomos de oxigênio ligantes, considerando que os átomos de flúor substituem preferencialmente os

átomos de oxigênio ligantes, diminuindo o comprimento médio da cadeia metafosfática pela formação de ligações P-F terminais.

O pico isotrópico posicionado em –1,5ppm está relacionado com a presença de espécies do grupo Q^0 (ortofosfato). Com o intuito de confirmar este resultado foi realizada a medida de RMN do ^{31}P do cristal de $InPO_4$ (ortofosfato de índio) que apresenta somente espécies do grupo Q^0. O espectro deste cristal apresentou um pico isotrópico posicionado em –4,6ppm. Este resultado é coerente ao obtido para o vidro, porém com um pequeno desvio de aproximadamente 3,0ppm para a região de mais baixo campo, indicando a provável presença de flúor no ortofosfato de índio ($InP(O,F)_4$).

O pico isotrópico posicionado em 7,4ppm também está relacionado com espécies do grupo Q^0, provavelmente devido a formação de ortofosfato de bário ($Ba_3(PO_4)_2$). Esta suposição é feita partindo do princípio de que o tamanho do raio iônico do bário é maior do que o do índio. Considerando que o desvio químico é proporcional à z/r e que, portanto, quanto maior o tamanho do raio iônico menor será a proteção magnética sobre o fósforo, o pico isotrópico realmente deve ser deslocado para a região de mais baixo campo, ou seja, valores maiores de desvio químico. Para confirmarmos isto serão realizadas medidas de RMN ^{31}P do cristal do $Ba_3(PO_4)_2$, e atualmente estudos da metodologia de síntese estão em andamento.

Outro fato evidenciado nos espectros das amostras vítreas com concentrações acima de 30% BaF_2, foi um aumento relevante da intensidade dos picos do grupo ortofosfato em relação ao grupo pirofosfato, que por sua vez diminui. Isto significa que há uma diminuição do número de espécies do grupo pirofosfato e um aumento do número de espécies do grupo ortofosfato. Nota-se então que com concentrações acima de 45% de BaF_2 não há mais evidências da presença das espécies do grupo Q^2 (metafosfato) devido ao grande aumento na formação dos grupos piro e ortofosfato. Fato este também observado por Galant[116] em seu estudo.

O estudo estrutural realizado com vidros a base de $In(PO_3)_3$, através de várias técnicas, enriqueceu de maneira substancial este trabalho, particularmente os resultados obtidos através das medidas de RMN do ^{31}P dos vidros binários $In(PO_3)_3 - BaF_2$.

Através destas medidas pudemos distinguir claramente duas formas de estruturas à medida que a concentração de BaF_2 atinge um certo valor. Acima de 45% mol BaF_2 não há mais a presença das espécies do grupo Q^2, devido ao aumento na formação dos grupos piro e ortofosfato. Além disso a presença do grupo ortofosfato foi confirmada através da medida realizada do composto ortofosfato de índio ($InPO_4$) cristalino.

Tais informações comprovam os resultados obtidos através dos estudos por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Espalhamento Raman, como também estão de acordo com os dados obtidos através do estudo por Análise Térmica.

O estudo da estabilidade térmica (Tx-Tg) em função da concentração de $In(PO_3)_3$, discutido no capítulo anterior, mostrou a existência de duas séries de vidros com estruturas diferentes. A primeira série, x $In(PO_3)_3$ – (1-x) BaF_2, possui x variando de 0 a 50% $In(PO_3)_3$ e a segunda série possui x com valores acima de 50% $In(PO_3)_3$. Agora é possível dizer, em outras palavras, que provavelmente a primeira série é formada por rede polimérica de $In(PO_3)_3$ e a segunda série por rede de $InPO_2F$. Tais informações são preciosas, principalmente para o tipo de aplicação ao qual estes vidros estão destinados.

PERSPECTIVAS

As sugestões para a continuação deste trabalho são o desenvolvimento da metodologia de preparação do $Ba_3(PO_4)_2$, o estudo por RMN ^{31}P dos vidros cristalizados e, por fim, a preparação de janelas operando no infravermelho na região de 0,3 a 5μm.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o sistema binário $In(PO_3)_3$ – BaF_2, na intenção de identificar as melhores composições vítreas (melhor estabilidade térmica frente à devitrificação) para a fabricação de janelas operando no infravermelho médio.

Para a realização deste estudo foi necessário desenvolver uma metodologia de síntese para a obtenção do precursor destes vidros, o polifosfato de índio ($In(PO_3)_3$). A metodologia escolhida consiste em uma mistura de óxido de índio (In_2O_3) com ácido fosfórico (H_3PO_4), em quantidades estequiométricas, que em seguida é submetida a criotécnica, para que não haja a formação de polifosfato apenas na superfície do óxido.

A caracterização térmica dos vidros foi realizada através de DSC e mostrou a presença de um pico endotérmico entre a temperatura de transição vítrea (Tg) e a de início de cristalização (Tx) nas amostras com mais de 50% mol $In(PO_3)_3$. Os resultados obtidos através de TGA e analise por DSC utilizando diferentes taxas de aquecimento, mostraram que este pico está apenas relacionado a um fenômeno cinético.

Analisando a estabilidade térmica dos vidros, através das medidas de DSC e utilizando o parâmetro de estabilidade térmica (Tx-Tg) consideramos duas amostras como as de maior estabilidade térmica frente à devitrificação, uma contendo 70% mol

$In(PO_3)_3$ e a outra 40% mol $In(PO_3)_3$. Levando em conta a dificuldade na preparação de amostras com mais de 50% mol $In(PO_3)_3$ devido a alta viscosidade, as melhores amostras foram as contendo menos de 40% mol $In(PO_3)_3$. Neste estudo também foi possível notar que a concentração de $In(PO_3)_3$ possui um papel importante na formação vítrea, verificado através da Figura 3.14 onde mostra, de maneira clara, dois tipos de rearranjo estrutural responsáveis pela formação vítrea. Pudemos notar também que a composição com 50% mol $In(PO_3)_3$ é o ponto limite que separa os dois tipos de estrutura.

Estudos estruturais através de espalhamento Raman mostraram que aumentando a concentração de BaF_2 (composições com concentrações de $In(PO_3)_3$ acima de 50% mol) na composição vítrea, a estrutura passa de metafosfato para pirofosfato, devido a quebra da cadeia fosfática.

Através dos estudos por Ressonância Magnética do ^{31}P (RMN) foi comprovada a quebra da cadeia metafosfática em pirofosfática pela adição de BaF_2, porém, por esta técnica fornecer resultados mais finos e precisos, foi possível ressaltar que a mudança da estrutura de metafosfato para pirofosfato se inicia a partir de amostras com concentração de $In(PO_3)_3$ acima de 30% mol. Além disso, observou-se também a presença de espécies do grupo ortofosfato, confirmada pelos resultados obtidos das medidas do composto ortofosfato de índio ($InPO_4$), o qual foi preparado utilizando metodologia específica de síntese descrita neste trabalho.

A partir deste estudo finalmente foi possível identificar as melhores composições vítreas que podem ser preparadas para uso como janelas ópticas na região de 3 a 5• m.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Zarzycki, J., *"Les verres et l'etat vitreaux Massons"*, (1982);

[2] Sun, K.H., *J. Am. Ceram. Soc.* **30,277** (1947);

[3] Rawson, H., *"Inorganic Glass Forming Systems, Academic Press, New York"*, **23** (1967);

[4] Stanworth, J.E., *J. Soc. Glass Technol.* **36,217** (1952);

[5] Dietzel, A., *Glastechn. Ber.* **22,41** (1948);

[6] Baldwin, C.M. and Mackenzie, J.D., *J. Am. Ceram. Soc.* **62, 537** (1979);

[7] Poulain, M., *Nature* **293, 279** (1981);

[8] Soga, N. and Ota, R., *"XIV Int. Congress on Glass"*, Colected papers, **I, 74** (1986);

[9] Varshneya, A. K., *"Fundamentals of Inorganic Glasses"*, New York State College of Ceramicas, Alfred University, Alfred, New York, Academic Press, INC (1993);

[10] Kumar, B. & Harris, R., *Physics and Chemistry of Glasses* **25,155** (1984);

[11] Polulain, M.J., Messaddeq, Y. and Poulain, M., *Solid State Optical Materials, Ceramic Transations*, **28,381** (1992);

[12] Messaddeq, Y., Delben, A., Aegerter, M.A., Soufiane, A. and Poulain, M., *J. Mat. Res*, **8,855** (1993);

[13] Silva, D.V., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-UNESP (1996);

[14] Takahashi, S., *J. Non-Cryst. Solids*, **140, 172** (1992);

[15] Hattori, H., Skaguchi, S., Kanamori, T. and Terunuma, Y., *Appl. Opt.*, **26, 2683** (1987);

[16] Sidek, H. A. A., Collier, I. T., Hampton, R. N., Saunders, G. A., Bridge, B., *Philos. Mag.* **B 59 2,221** (1989);

[17] Kveidel, N.J., Weyl, W.ª, *J. Am. Ceram. Soc.* **24 (11), 372** (1941);

[18] Weber, M.J., *J.Non-Cryst. Solids* **123, 208** (1990);

[19] Brouw, R.K., Kovacic, L., Laehmam, R.E., *Ceram. Trans.* **70, 177** (1996);

[20] Vogel, J., Wanye, P., Hartmann, P., *Glastech. Ber.* **70, 23** (1997);

[21] Zachariasen, W.H., *J. Am. Chem. Soc.* **54,3841** (1932);

[22] Van Wazer, J.R., *J. Am. Chem. Soc.* **72,644** (1950);

[23] Flory, P.I., *"Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca, NY*, (1953);

[24] Jiang,J., Zhang,G., Poulian,M., *J. Non-Crystalline Solids*, **213-214,11** (1997);

[25] Kumar, B. & Harris, R., *Physics and Chemistry of Glasses* **25,155** (1984);

[26] Wenzel, J.T., Blackburn, D.H., Haller, W.K., Stowski, S. and Weber, M.J., *Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **204,59** (1979);

[27] Tick, P.A., *J. Amer. Ceram. Soc.* **66,716** (1983);

[28] Yasi, J., Fusong, J. and Fuxi, G., *Chin. Phys.* **3,162** (1983);

[29] Sammet, M. and Buckner,R., *Glastech. Ber.* **58,106** (1985);

[30] Faulstich, M., Jahn, W., Krolla, G. and Neuroth, N. – US Patent 4225439 (1980);

[31] Stokowski, S.E., Saroyan, R. ª and Weber, M.J. – Report M-095, Lawrence Livermore Laboratory, CA, (1978);

[32] Poulain. M. – unpublished results;

[33] Binnemans, K., Van Deun, R., Görller–Walrand, C., Adam, J.A., *J. Non-Cryst. Solids*, **275-277, 455** (1980);

[34] Stokowki, S.E., Martin, W.E. and Yarema, S.M., *J. Non-Cryst. Solids*, **40, 481** (1980);

[35] Kayne, C.B. and Weber, M.J., *Phys. Ver*, **B16, 3259** (1977);

[36] Weber, M.J., Lynch, J.E., Blachburn, D.H. and Cronin, D.J., *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-19, 1600** (1983);

[37] Marshal, C. D., Payne, S. ª, Smith, L. K., Powell, H. T., Krupke, W.F. and Chai, B. H. J. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, **1, 67** (1995);

[38] Hongbing, Y., Peizhen, D., Junzhow, Z., Fuxi, G., *J. Non-Cryst. Solids*, **210,243** (1997);

[39] Xuelu, Z., Katsuhisa, Y., Hisayoshi, T., *J. Non-Cryst. Slids,* **215, 11** (1997);

[40] Bellingham W. A , *"Infrared Windows and Domes Materials"*, ed. D. Harris, pub. Spie Press, , (1992);

[41] Sanghera, J.S., Bauua, S.S., Wojcik, J., Harbison, B.B. and Agamal, I.D., *Proced of XII Int. Symposium on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials,* **15-20** (2000);

[42] Mackenzie, R. C. *Differential Thermal Analysis*, vols. 1 and 2, Academy Press, London, (1996);

[43] Pope, M. I. and Judd, M. D., *Differential Thermal Analysis*, Heyden, London, (1977);

[44] Whinston, C., *"Analitical Chemistry by Open Learning, X-Ray Methods"*, John Wiley & Sons, New York (1987);

[45] Sala, O., *"Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho"*, ed. Unesp, (1995);

[46] Nalin, M., *"Preparação e Caracterização de Vidros a Base de Compostos de Escândio (Fluoretos e Fosfatos)"*, IQ/UNESP-Araraquara, (1998);

[47] Ewing, G. W., *"Métodos Instrumentais de Análise Química"* **1, 100** (1972);

[48] Ewing, G. W., *"Métodos Instrumentais de Análise Química"* **1, 129** (1972);

[49] Donoso,J.P., *"Aplicações selecionadas da Técnica de Ressonância Magnética Nuclear"*, apostila de curso;

[50] Gil, V. M. S., Geraldes C. F. G. C., *"Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações"*, (1987);

[51] Poulain, M., Poulain. Mi., Mazé, G., *"Noveoux Verres Fluorés"*, French Patent 80.06088;

[52] Videau, J.J., Dubins, Portier, J., *C. R. Acad. Sci.*, **297, serie II, 483** (1983);

[53] Zacarhiasen, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **3841, 54** (1932);

[54] Galeener, F., Mikhelsen, J., *Sol. Stab. Comm.*, **505, 30** (1979);

[55] Galeener, F., Mikhelsen, J., Geils, R.H. and Mosby, N., *J. Appl. Phys. Lett.*, **32(1), 34** (1978);

[56] Parks, J.R. and Wazer, J.R., *J. of Am. Chem. Society*, **4890-4891, 79** (1957);

[57] Bagieu, M., *Thése de 3eme Cycle,* Grenoble, France, (1980);

[58] Nga, P.T., Prod'homme, M., Quydao, N. and Pizion, B., Eur. *J. Solid State Inorganic Chem,* **28, 34** (1991);

[59] Beucher, M., *"Les èlèments des terres rares"*, CNRS, Coll nº 180, **I, 331**, (1980);

[60] Chudinova, N.A., Komissaova, L.N., Melnikov, P.P., Buterzonva, T.A., *Inorg. Chemistry*, **18, 1557** (1982);

[61] Roop, R.C., *"Inorganic Polymeric Glasses"* Amsterdan: Elsevier, (1993);

[62] Costa, B. J., *Tese Doutorado, EESC, IFSC, IQSC, CEM, São Carlos,* (1999);

[63] Weiberg, M.C., *J. Non-Cryst. Solids*, **167, 81** (1994);

[64] Uhlmann, D.R., *J. Non-Cryst. solids*, **7, 337** (1972);

[65] Duan, R., Liang, K., Gu. S., *Journal of the European Ceramic Society,* **18, 1131-1137** (1998);

[66] Gelsing, R.J.H., Stein H.N. and Fukunaya, J., *J. Amer. Ceram. Soc.,* **75 (11), 3129** (1992);

[67] Bansal, N.P., Bruce, A.J., Doremus, R.H. and Moynihan, C.T., *J. Non-Cryst. Solids,* **70, 379** (1985);

[68] Drexhage, M.G., El-Bayoumi, O.H., Lipson, H., Moynihan C.T., Bruce, A.J., Lucas, J. and Fonteneau, G., *J. Non-Cryst. Solids,* **56, 51** (1983);

[69] Cooper, E.I. and Angell, C.A., *J. Non-Cryst. Solids*, **56, 75** (1983);

[70] Hruby, A., *J. Phys.* **B22, 1187** (1972);

[71] Thornburg, D.D., *Mater. Res. Bull*, **9,1481** (1974);

[72] Lasoka, M.J., *J. Mater. Sci.* **11, 1770** (1976);

[73] Iqbal, T., Shanriari, M.R. and Sigel Jr, G.H., *Mater. Sci. Forum,* **67-68, 225** (1991);

[74] Surinack, S., Baro, M.D., Clavaguerra-Mora, m.T. and Clavaguerra, N., *J. Mater. Sci.,* **19, 3005** (1984);

[75] Lili, H. and Zhonghjong, J., *J. Chin. Ceram. Soc.,* **18, 315** (1990);

[76] Qiuhong, Y. and Zhonghong, J., *J. Chin. Ceram. Soc,.* **22, 419** (1994);

[77] Saad, P., Poulain, M., *Mater. Sci. Forum,* **19-20, 11** (1987);

[78] Martin, W., *Eur. J. Solid State Chem.,* **28, 163** (1991);

[79] Abe, Y., *Wiley, New York,* **11, 19** (1983);

[80] Van Wazer, J.R., *NeW York,* **1** (1958);

[81] Ehrt, D. and Vogel, W, *Z. Chem.*, **23, 111** (1983);

[82] Kamitsos, E.I., Patsis, A.P., Karakassides, M.A., Chryssikos, G.D., *J. Non Cryst. Solids*, **126, 52** (1990);

[83] Kamitsos, E.I., Kapoutsis, J.A., Chryssikos, G.D., Hutchinson, J.M., Pappin, A.J., Ingram, M.D., Duffy, J.A., *Phys. Chem. Glasses* **36(3), 141** (1995);

[84] Anma, M., Yano, T., Yasumori, A., Kawazoe, H., Yamane, M., *J. Non Cryst. Solids*, **135, 79** (1991);

[85] Dayanand, C., Bhikshamaiah, G., Jaya Tyagaraju, V., Salagram M., Krishna Murthy, A.S.R., *Journal of Materials Science* **31, 1945** (1996);

[86] Moustafa, Y.M., El-Egili, K., *J. Non Cryst. Solids*, **240, 144** (1998);

[87] Griffth, W.P.G., *J. Chem. Soc.* **A, 905** (1967);

[88] Exarhos, G.J., in: Walfren, G.E., Revez, A.G. (Eds), */struture and Bonding in Non-Crystalline Solids, Plenum, New York, p. 203 (1986);*

[89] Rulmont, A., Cahay, R., Liegeois-Duychaerts, M., Tarte, P., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28, 207** (1991);

[90] Corbridge, D.E.C., Lowe, E.J., *J. Chem. Soc.***57, 455** (1954);

[91] Shastry, M.C.R., Rao, K., *J. Spectrochim. Acta* **A 46, 1581** (1990);

[92] Scagliotti, M., Villa M., Chiodelli, G., *J.Non-Cryst. Solids* **93,350** (1987);

[93] Nga, P.T., Pro'homme, M., Dao, N.Q., Piriou, B., *Eur. J. Solid Inorg. Chem.,* **28, 567** (1991);

[94] Videau, J.J., Portier, J., Pirion, B., *J. Non Cryst. Solids*, **48,385** (1982);

[95] Fuxi, G., Yasi, J., Fusang, J., *J. Non Crystl Solids*, **52, 263** (1982);

[96] Haiyan,C., Fuxi, G., *Mat. Science Forum*, **6, 495** (1985);

[97] Fletcher J.P., Kirkpatrick R.J. and Risburd S.H., *J. Chem, Soc. Faraday Trans.* **89(17), 3297** (1993);

[98] Guo G.Y., *Mat. Res. Bull.*, **34(4), 621** (1999);

[99] Brow R.K., Kirkpatrick and Turner G.L., *J. Non Cryst. Solids*, **116, 39** (1990);

[100] Bentama, J., Durand, J., Cot, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556, 227** (1988);

[101] Van Wazer, J.R., *Phosphorus and Its Compounds, vol.1 (Interscience, New York, 1958)*;

[102] Bunker, B.C., Arnold, G.W., Wilder J.A., *J. Non Cryst. Solids*, **64, 291** (1984);

[103] Sales, B.C., Ramsey, R.S., Bates, J.B., Boatner, L.A., *J. Non Cryst. Solids*, **48, 385** (1986);

[104] Fletcher, J.P., Risburd, S.H., Kirkpatrick, R.J., *J. Mater. Res.*, **5 (4), 835** (1990);

[105] Brow, R.K., Osborne, Z.A., Kirkpatrick, R.J., *J. Mater. Res.***7, 1982** (1992);

[106] Anma, M., Yano, T., Yasumori, A., Kawazoe, H., Yamane, M., *J. Non Cryst. Solids*, **135, 79** (1991);

[107] Brow, R.K., Tallant, D.R., Osborn, Z.A., Yang, Y., Day, D.E., *Phys. Chem. Glasses*, **32, 188** (1991);

[108] Videau, J.J., Portier, J., Piriou, B., *J. Non Cryst. Solids*, **48, 385** (1982);

[109] Fletcher, J.P., Risburd, S.H., Hayashi, S., Kirkpatrick, R.J., *Diffus. Defect Data,* **53&54, 493** (1987);

[110] Gurova, N.n>, Vopilov, V.A., Buznik, V.VM., Urusovskaya, L.N., *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **15, 687** (1989);

[111] Fletcher, J.P., Risburd, S.H., Kirkpatrick, R.J., *J. Mat. Res.* **5, 835** (1990);

[112] Brow, R.K., Osborne, Z.A., Kirkpatrick, R.J., *J. Mater. Res.* **7, 1892** (1992);

[113] Yumashev, N.I., Pronkin, A.A., Yumasheva, L.V., *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **21, 279** (1995);

[114] Fletcher, J.P., Risburd, S.H., Kirkpatrick, R.J., *J. Mater. Res.*, **5 (4), 835** (1990);

[115] Chowdari, B.V.R., Mok, S.W., Xie, J.M., Gopalakrishnan, R., *Solid State Ionics* **76, 189** (1995);

[116] Galant, V.E., Smirnova, E.V., Urusovskaya, L.N., *Fiz. i Khim. Stek.* **6, 321** (1980);