



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas . UNIFAL-MG
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700. Alfenas/MG . CEP 37130-000



Camila Pereira

Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

Alfenas/MG

2012

Camila Pereira

Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier
Co-Orientadora: Profa. Dra. Fábria Castro Cassanjes

Alfenas/MG

2012

Pereira, Camila.

Preparação e Caracterização de materiais vitreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ / Camila Pereira.
- Alfenas, 2012.

128 f. -

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas.

Bibliografia.

1. Química Inorgânica. 2. Vidros. 3. Cristalização. 4. Óptica e fotônica. I. Título.

CDD: 666.1

Camila Pereira

Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas, Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 25 de Junho de 2012

Prof. Dr. Gaël Yves Poirier (Orientador)

Instituto de Química

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida

Instituto de Química

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Prof. Dr. Marcelo Nalin

Departamento de Química

Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Assinatura:



Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã que estiveram comigo nesta caminhada acreditando no meu sonho e não medindo esforços para que ele se realizasse.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Gaël Poirier, por estes 5 anos de orientação, por tudo que me ensinou sobre a Química de vidros, pelo otimismo sempre presente nas nossas discussões, pelas oportunidades proporcionadas, paciência com meu jeito “desesperado” de ser e pela amizade.

A minha Co-orientadora Profa. Dra. Fábيا Castro Cassanjes, por todos os ensinamentos sobre vidros teluritos, pelas conversas, pela dedicação nesta orientação à distância que foi um sucesso e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Sidney Ribeiro e Dra Silvia Santagneli pela ótima recepção no Instituto de Química de Araraquara para realização das medidas de espalhamento Raman e DSC que foram muito importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Eduardo Tonon de Almeida e Péron Pereira Neves pela discussão na qualificação.

A todos os professores do Instituto de Química da Unifal-MG por proporcionarem a minha formação, em especial aos professores do mestrado Prof. Gael, Prof. Fábio Pissetti e Prof. Tonon pelos importantíssimos ensinamentos.

Ao Dr. Elivelton Alves Ferreira e Prof. Dr. Roberto Bertholdo, pelo companheirismo no início do mestrado, pela ajuda na realização de medidas, pelas conversas e pela amizade.

Aos meus colegas do Laboratório Interdisciplinar de Química, pelo companheirismo e amizade.

As minhas eternas amigas Gabby e Talitex por sempre estarem comigo, pela paciência com esse meu jeito desesperado, pelas comilanças de strogonoff e pelas reuniões que nunca podiam faltar.

Aos amigos Lara, Ariadne, Maria Cecília, Robinho, Cordeirinho e Roger pelo companheirismo e amizade.

Aos meus pais e minha irmã, pelo amor, força e paciência pelas minhas idas e vindas de Alfenas. Obrigado por investirem e acreditarem no meu sonho.

A CAPES, pela bolsa concedida.

A UNIFAL-MG, CNPq, e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

"O conhecimento é, sem dúvida, o mais sublime dos vícios."

Nicolau de Montaigne

RESUMO

A proposta principal deste trabalho foi a preparação e caracterização de novas composições vítreas óxidos e oxifluoretos baseadas nos formadores vítreos TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e contendo fluoreto de chumbo PbF_2 para obtenção de materiais amorfos e policristalinos úteis para óptica. Primeiramente, foi explorado o novo sistema binário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ para obtenção de vidros estáveis. Vidros foram obtidos em uma ampla faixa deste sistema binário. Estas composições vítreas foram caracterizadas utilizando técnicas tradicionais no estudo de materiais não-cristalinos como Análise Térmica (DSC), difração de raios X assim como Espectroscopia vibracional (IV e Raman) e Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{31}P . Os resultados obtidos por análise térmica permitiram a determinação das temperaturas características, que foram utilizadas para avaliar a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização. As investigações estruturais por espectroscopia vibracional permitiram avaliar as mudanças estruturais na rede vítrea em função da composição. Após determinação destas propriedades térmicas e estruturais, um estudo sistemático de cristalização foi realizado para determinar as fases cristalinas precipitadas por tratamento térmico nas amostras vítreas do sistema TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, e o mecanismo de cristalização dominante (superfície ou volume) de cada fase. Esses resultados foram utilizados para determinar quais composições seriam mais promissoras para obtenção de vitrocerâmicas transparentes. Em uma segunda etapa, o sistema ternário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 foi explorado para avaliar a possibilidade de incorporação de fluoretos de metais pesados na matriz de fosfato de telúrio. Composições vítreas contendo até 35% de PbF_2 podem ser obtidas neste sistema ternário. Um estudo sistemático de cristalização foi realizado para este sistema onde foram identificadas as fases cristalinas precipitadas em amostras com alta concentração de PbF_2 . Ensaios de preparação de vitrocerâmicas também foram realizados e os materiais foram caracterizados por difração de raios X. Testes de nucleação usando dopagem com ouro foram ainda realizados para induzir uma etapa de nucleação mais eficiente e precipitação preferencial das fases desejadas.

Palavras-chave: Química Inorgânica. Vidros. Cristalização. Óptica e fotônica.

ABSTRACT

The main purpose of this work was the preparation and characterization of new oxide and oxyfluoride glasses compositions based on glass formers such as TeO_2 and $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ and lead fluoride PbF_2 for obtaining amorphous and polycrystalline materials useful in optics. First, we explored the new binary system TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ and obtained stable glasses. Glassy samples can be obtained over a wide range of this binary system. These glass compositions were characterized using traditional techniques in the study of non-crystalline materials such as thermal analysis (DSC), X-ray diffraction and vibrational spectroscopy (IR and Raman) and nuclear magnetic resonance in solid state of ^{31}P . The results obtained from thermal analysis allowed the determination of the characteristic temperatures, which were used to evaluate the thermal stability of the glass against crystallization. The structural investigations by vibrational spectroscopy allowed evaluating structural changes in the glass network as a function of composition. After thermal and structural characterizations, a systematic crystallization study has been conducted to determine the crystalline phases precipitated by heat treatment in glass samples of the system TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, and the dominant crystallization mechanism (surface or volume) of each phase. These results were used to determine which compositions should be promising for obtaining transparent glass ceramics. In a second step, the ternary system TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 was explored to evaluate the possibility of heavy metal fluoride incorporation in the phosphate tellurium matrix. Glass compositions containing up to 35% PbF_2 can be obtained from the ternary system. A systematic crystallization study was realized in this system with an identification of the crystalline phases precipitated in samples with high PbF_2 concentrations. Nucleation tests using gold doping were also realized for a more efficient nucleation step and preferential precipitation.

Key words: Inorganic Chemistry. Glass. Crystallization. Optics and Photonic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 -	Diagrama de volume versus temperatura: Diferenças entre um sólido cristalino e sólido não cristalino.....	22
FIGURA 2 -	Esquema dos arranjos atômicos de um cristal e um vidro.....	23
FIGURA 3 -	Micrografia de uma vitrocerâmica.....	24
FIGURA 4 -	Ilustração de (a) gangorra TeO_4 , (b) gangorra distorcida TeO_{3+1} e pirâmide trigonal TeO_3	27
FIGURA 5 -	Ilustração de dos sítios que podem estar presentes na estrutura dos vidros fosfatos.....	30
FIGURA 6 -	Curva Típica de um DSC para uma amostra vítrea com as temperaturas características.....	35
FIGURA 7 -	Espectro de transmissão para diversas matrizes vítreas na forma de bulk.....	38
FIGURA 8 -	Espalhamento RAMAN Stokes (a) anti-stokes, (b) Stokes.....	40
FIGURA 9 -	Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) cristal.....	44
FIGURA 10 -	Difratograma de raios X para a amostra obtida pela Rota 1.....	49
FIGURA 11 -	Espectro de espalhamento Raman para a amostra obtida pela Rota 1.....	50
FIGURA 12 -	Difratograma de raios X para a amostra obtida pela Rota 2.....	51
FIGURA 13 -	Espectro de espalhamento Raman para a amostra obtida pela Rota 2.....	52
FIGURA 14 -	Difratograma de raios X para a amostra obtida pela Rota 3.....	53
FIGURA 15 -	Domínio vítreo para a composição binária TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	56
FIGURA 16 -	Difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema binário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	58
FIGURA 17 -	Curvas DSC das amostras vítreas na forma de pó do sistema binário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	59

FIGURA 18 -	Variação da Tg com a concentração de Pb(PO ₃) ₂	62
FIGURA 19 -	Espectros de Infravermelho das amostras do sistema vítreo TeO ₂ - Pb(PO ₃) ₂	64
FIGURA 20 -	Espectros de Espalhamento Raman das amostras do sistema vítreo TeO ₂ - Pb(PO ₃) ₂	67
FIGURA 21 -	Difratogramas de raios X das amostras cristalizadas com atribuições das fases cristalinas.....	68
FIGURA 22 -	Representação tridimensional das fases cristalinas precipitadas.....	69
FIGURA 23 -	Espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ³¹ P das amostras do sistema vítreo TeO ₂ - Pb(PO ₃) ₂	71
FIGURA 24 -	Representação esquemática do rearranjo estrutural da conversão de TeO ₄ em TeO ₃	72
FIGURA 25 -	Comportamento da quantidade da espécie TeO ₄ em função da concentração de Pb(PO ₃) ₂ nas amostras vítreas.....	74
FIGURA 26 -	Comportamento da quantidade da espécie TeO ₃ em função da concentração de Pb(PO ₃) ₂ nas amostras vítreas.....	75
FIGURA 27 -	Comportamento da quantidade da espécie Q ¹ em função da concentração de Pb(PO ₃) ₂ nas amostras vítreas.....	75
FIGURA 28 -	Comportamento da quantidade da espécie Q ² em função da concentração de Pb(PO ₃) ₂ nas amostras vítreas.....	76
FIGURA 29 -	Curvas de velocidade para nucleação e crescimento de cristais.....	80
FIGURA 30 -	Curva de tempo, temperatura e transformação para mau e bom formador vítreo.....	82
FIGURA 31 -	Curva DSC para a cristalização de uma amostra vítreas.....	83
FIGURA 32 -	Curva DSC da amostra 95Te5Pb vítreas na forma de bulk e pó.....	85
FIGURA 33 -	Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 95Te5Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas alfa e gama TeO ₂	86
FIGURA 34 -	Curva DSC da amostra 90Te10Pb vítreas na forma de bulk e pó.....	88

FIGURA 35 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 90Te10Pb, em pó e em bulk e fase cristalina alfa TeO ₂	89
FIGURA 36 - Aspecto visual da amostra 90Te10Pb com diferentes tratamentos térmicos.....	90
FIGURA 37 - Curva DSC da amostra 70Te30Pb vítrea na forma de bulk e pó.....	91
FIGURA 38 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 70Te30Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas Pb ₉ (PO ₄) ₆ e Pb ₂ P ₂ O ₇	92
FIGURA 39 - Curva DSC da amostra 50Te50Pb vítrea na forma de bulk e pó.....	93
FIGURA 40 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 50Te50Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas Pb ₂ P ₂ O ₇ e Pb ₃ P ₄ O ₁₃	94
FIGURA 41 - Curva DSC da amostra 30Te70Pb vítrea na forma de bulk e pó.....	95
FIGURA 42 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 30Te70Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas Pb ₂ (PO ₃) ₄ , Pb(PO ₃) ₂ e Pb ₃ P ₄ O ₁₃	96
FIGURA 43 - Curva DSC da amostra 10Te90Pb vítrea na forma de bulk e pó.....	97
FIGURA 44 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 10Te20Pb, em pó e em bulk e fase cristalina Pb ₂ (PO ₃) ₄	98
FIGURA 45 - Domínio vítreo para a composição binária TeO ₂ - PbF ₂	103
FIGURA 46 - Domínio vítreo para a composição binária Pb(PO ₃) ₂ -PbF ₂	103
FIGURA 47 - Diagrama ternário para o domínio vítreo de composição TeO ₂ - Pb(PO ₃) ₂ - PbF ₂	104
FIGURA 48 - Curvas DSC realizadas na forma de bulk para as amostras vítreas de composição 20%TeO ₂ -80%Pb(PO ₃) ₂ e 13%TeO ₂ -52%Pb(PO ₃) ₂ -35%PbF ₂	105
FIGURA 49 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 13%TeO ₂ -52%Pb(PO ₃) ₂ -35%PbF ₂ em bulk e fases cristalinas Pb ₂ P ₂ O ₇ e Pb ₁₀ F ₂ (PO ₄) ₆	106

FIGURA 50 -	Curvas DSC realizadas na forma de bulk para as amostras vítreas de composição 50%TeO ₂ -50%Pb(PO ₃) ₂ e 35%TeO ₂ -35%Pb(PO ₃) ₂ -30%PbF ₂	107
FIGURA 51 -	Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 35%TeO ₂ -35%Pb(PO ₃) ₂ -30%PbF ₂ em bulk e fases cristalinas Pb ₂ P ₂ O ₇ e Pb ₂ TeO ₄	108
FIGURA 52 -	Curvas DSC realizadas na forma de bulk para as amostras vítreas de composição 80%TeO ₂ -20%Pb(PO ₃) ₂ e 64%TeO ₂ -16%Pb(PO ₃) ₂ -20%PbF ₂	109
FIGURA 53 -	Difratogramas de raios X de tratamento térmico da amostra 64%TeO ₂ -16%Pb(PO ₃) ₂ -20%PbF ₂ e fase cristalina Pb ₂ O(PO ₄) ₂	110
FIGURA 54 -	Aparência das amostras de composição 64%TeO ₂ -16%Pb(PO ₃) ₂ -20%PbF ₂ depois de tratamentos térmicos com etapa de nucleação.....	111
FIGURA 55 -	Aparência das amostras de composição 64%TeO ₂ -16%Pb(PO ₃) ₂ -20%PbF ₂ depois de tratamentos térmicos sem etapa de nucleação.....	112
FIGURA 56 -	Espectros referentes a amostras de tratamento térmico com tratamento prévio a 310°C na região do ultravioleta até o visível.....	113
FIGURA 57 -	Espectros referentes a amostras de tratamento térmico sem tratamento prévio a 310°C na região do ultravioleta até o visível.....	113
FIGURA 58 -	Difratogramas de raios X de diferentes tratamentos térmicos da amostra 64%TeO ₂ -16%Pb(PO ₃) ₂ -20%PbF ₂ com tratamento térmico prévio a 310 °C (etapa de nucleação).....	114
FIGURA 59 -	Difratogramas de raios X de diferentes tratamentos térmicos da amostra 64%TeO ₂ -16%Pb(PO ₃) ₂ -20%PbF ₂ sem tratamento térmico prévio a 310 °C (etapa de nucleação).....	115

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Relação das composições e seus aspectos visuais.....	56
TABELA 2 -	Composição, temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras que foram feitas análises de DSC na forma de pó do sistema TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	60
TABELA 3 -	Relação entre a composição e unidades estruturais presentes nos vidros do sistema TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	72
TABELA 4 -	Relação das composições e seu aspecto visual.....	101

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS	19
1.1	OBJETIVOS GERAIS.....	19
1.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	19
2	INTRODUÇÃO	21
2.1	DEFINIÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS.....	21
2.2	HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS TELURITOS.....	24
2.3	ESTRUTURA DOS VIDROS TELURITOS.....	26
2.4	HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS FOSFATOS.....	27
2.5	ESTRUTURA DOS VIDROS FOSFATOS.....	29
2.6	VANTAGENS DA ADIÇÃO DE FLUORETOS DE METAIS PESADOS EM VIDROS.....	31
2.7	VITROCERÂMICAS A BASE DE TeO_2	32
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	34
3.1	ANÁLISE TÉRMICA.....	34
3.1.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	34
3.1.2	Análise térmica diferencial (DTA)	35
3.1.3	Termogravimetria	36
3.1.4	Caracterizações térmicas realizadas nas amostras	36
3.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	36
3.2.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	37
3.2.2	Espectroscopia de espalhamento RAMAN	39
3.2.3	Caracterizações estruturais realizadas nas amostras	41
3.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA ATÉ O VISÍVEL.....	42
3.3.1	Caracterizações ópticas realizadas nas amostras	43

3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	43
3.4.1	Caracterização por difração de raios X das amostras.....	44
3.5	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ³¹ P.....	44
3.5.1	Caracterização por RMN das amostras.....	46
4	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR METAFOFATO DE CHUMBO Pb(PO₃)₂.....	47
4.1	OBTENÇÃO DE P ₂ O ₅	47
4.2	PREPARAÇÃO DE Pb(PO ₃) ₂	47
4.2.1	Rota 1.....	48
4.2.1.1	Caracterização por Difração de Raios X.....	48
4.2.1.2	Caracterização por Espectroscopia RAMAN.....	49
4.2.2	Rota 2.....	50
4.2.2.1	Caracterização por Difração de Raios X.....	50
4.2.2.2	Caracterização por Espectroscopia RAMAN.....	51
4.2.3	Rota 3.....	52
4.2.3.1	Caracterização por Difração de Raios X.....	52
4.3	CONCLUSÕES.....	53
5	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS NO SISTEMA BINÁRIO TeO₂-Pb(PO₃)₂.....	55
5.1	PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	55
5.2	SISTEMA VÍTREO TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂	55
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	55
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	58
5.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	62
5.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	64

5.7	FASES CRISTALIZADAS.....	67
5.8	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO DE ³¹ P.....	70
5.9	DISCUSSÃO ESTRUTURAL DO SISTEMA TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂	71
5.10	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	77
6	ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DO SISTEMA TeO₂-Pb(PO₃)₂.....	79
6.1	FUNDAMENTOS TEÓRICOS: CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS.....	79
6.2	METODOLOGIA: ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO.....	84
6.3	IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS.....	84
6.4	CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO TeO ₂ - Pb(PO ₃) ₂	84
6.4.1	Amostra de composição 95%TeO₂-5%Pb(PO₃)₂.....	84
6.4.2	Amostra de composição 90%TeO₂-10%Pb(PO₃)₂.....	87
6.4.3	Amostra de composição 70%TeO₂-30%Pb(PO₃)₂.....	90
6.4.4	Amostra de composição 50%TeO₂-50%Pb(PO₃)₂.....	93
6.4.5	Amostra de composição 30%TeO₂-70%Pb(PO₃)₂.....	95
6.4.6	Amostra de composição 10%TeO₂-90%Pb(PO₃)₂.....	97
6.5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	98
7	PREPARAÇÃO E ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DOS VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO TeO₂-Pb(PO₃)₂-PbF₂	100
7.1	PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	100
7.2	VIDROS NO SISTEMA VÍTREO TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ -PbF ₂	100
7.3	CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NO SISTEMA TERNÁRIO TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂ -PbF ₂	104
7.3.1	Amostra de composição 13%TeO₂-62%Pb(PO₃)₂- 35%PbF₂.....	104
7.3.2	Amostra de composição 35%TeO₂-35%Pb(PO₃)₂- 30%PbF₂.....	106

7.3.3	Amostra de composição 16%TeO₂-64%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂.....	108
7.3.4	Amostra de composição 16%TeO₂-64%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂ dopada com ouro.....	110
7.4	CONCLUSÕES E PERPECTIVAS.....	115
8	CONCLUSÕES GERAIS.....	117
	REFERÊNCIAS.....	118

PREFÁCIO

Um dos grandes problemas tecnológicos atuais está relacionado com a transmissão de informações. A demanda de dados a serem transmitidos cresce cada dia, com isso a necessidade de desenvolvimento de materiais para a fabricação de dispositivos de transmissão de dados vem se tornando mais necessária.

As fibras ópticas são muito utilizadas para tal propósito, devido à alta velocidade de transporte do sinal, no entanto as fibras ópticas mais comuns de SiO_2 (composição com menor custo de fabricação), possuem a característica de atenuação do sinal transmitido com a distância percorrida, assim é necessário a instalação de amplificadores ópticos ao longo do percurso da fibra óptica, muitas vezes a conexão destes amplificadores nas fibras ópticas é bem complicada e dispendiosa (1).

A Química de vidros neste sentido pode atuar no desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas candidatos à fabricação de novas matrizes para a construção de fibras ópticas mais eficientes. Atualmente as fibras ópticas são feitas de vidros a base de SiO_2 , este material possui uma região de atenuação de sinal que está em aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$. Existem íons terras raras que possuem linha de emissão característica em regiões próximas a $1,5 \mu\text{m}$. Pode-se citar como exemplo Er^{3+} para a região de $1,55 \mu\text{m}$, Pr^{3+} para $1,3 \mu\text{m}$ ou Tm^{3+} para 800 nm (2).

Diversas composições vítreas vêm sendo estudadas envolvendo vidros silicatos, boratos, fosfatos, germanatos, haletos, calcogenetos, teluritos, entre outros. A infinidade de composições a serem exploradas tem estimulado o desenvolvimento de novas aplicações destes novos materiais como a fabricação de dispositivos fotônicos ou até mesmo fibras ópticas.

Em relação às composições estudadas neste trabalho é possível caracterizá-las da seguinte forma:

- Os vidros teluritos (vidros a base de TeO_2) são interessantes para tais aplicações, pois estes vidros apresentam altos índices de refração linear e não linear, baixa energia de fônons (energia dos modos vibracionais) e boa estabilidade química (3).

- Os vidros fosfatos (vidros a base de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$) são interessantes também pois possuem relativa baixa energia de fônons, relativamente altos índices de

refração quando comparados aos vidros silicatos (4), capacidade de incorporar grande quantidade de óxidos terras raras (5), baixo custo do precursor e capacidade de estabilizar termicamente matrizes vítreas frente à devitrificação..

Assim a investigação de novos sistemas como $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-PbF}_2$, em diferentes aspectos como: estabilidade térmica, evolução estrutural e cristalização, fornecerão resultados interessantes para a preparação de novos materiais com potencial aplicação.

Este trabalho de preparação e caracterização de novas composições está dividido em 7 itens:

O primeiro item mostra os objetivos gerais e específicos desta dissertação de mestrado.

O item 2 fornece informações a respeito de vidros, vitrocerâmicas, vidros a base de TeO_2 e de $\text{Pb(PO}_3)_2$.

O item 3 fornece os fundamentos teóricos para as técnicas de caracterização utilizadas.

O item 4 traz a preparação e caracterização do precursor metafosfato de chumbo $\text{Pb(PO}_3)_2$.

O item 5 traz os procedimentos de preparação e caracterização dos vidros do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$.

O item 6 traz o estudo de cristalização das amostras vítreas do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$.

O item 7 traz a preparação e estudo de cristalização dos vidros no sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-PbF}_2$.

O item 8 apresenta as conclusões gerais sobre o trabalho.

As referências bibliográficas estão apresentadas no final deste documento.

1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos entre objetivos gerais e específicos.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar e caracterizar materiais vítreos e vitrocerâmicas transparentes (na região do ultravioleta, visível e infravermelho) em sistemas vítreos contendo TeO_2 , $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e PbF_2 .

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Explorar os seguintes sistemas vítreos binários e ternários:
 - TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$
 - TeO_2 - PbF_2
 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2
 - TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2
- Caracterizar as propriedades térmicas em função da composição por Análise Térmica (DSC), para a obtenção das temperaturas características e conseqüentemente a estabilidade térmica das amostras preparadas frente à cristalização.
- Caracterizar as propriedades estruturais dos vidros, essas caracterizações foram realizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Raman e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de ^{31}P para determinação dos grupos moleculares e principais ligações formando a rede vítrea, assim como mudanças estruturais em função da composição.
- Estudar a cristalização das amostras obtidas por análise térmica e difração de raios X, para determinação das fases cristalinas formadas por tratamento térmico dos

vidros preparados, mecanismo de cristalização dominante de cada fase (superfície ou volume).

- Obtenção de vitrocerâmicas: Foram aplicados tratamentos térmicos específicos em amostras previamente selecionadas para cristalização controlada de fases cristalinas e obtenção de vitrocerâmicas transparentes com potencial tecnológico.

- Caracterização das vitrocerâmicas: Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia na região do Ultravioleta até o visível para determinação das fases cristalinas precipitadas e transparência das amostras em função dos tratamentos térmicos aplicados.

2 INTRODUÇÃO

Este item do trabalho apresenta algumas definições interessantes e a revisão de literatura relacionada ao estudo realizado.

2.1 DEFINIÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS

A palavra vidro é derivada de “vitrium” do latim, este termo era usado para caracterizar um material transparente e com brilho (6). Existem várias definições propostas para o vidro, mas uma definição que é amplamente aceita é a definição proposta pela American Society for Testing and Materials (A.S.T.M) que relata que o vidro é um produto inorgânico sólido que foi obtido do resfriamento de uma massa fundida, de modo a evitar a cristalização (7), vale ressaltar que essa definição não leva em consideração os materiais vítreos obtidos pelo processo sol-gel.

De uma forma mais geral pode-se definir vidro como um produto de fusão que foi resfriado até atingir uma condição de rigidez e que é um material sólido, não cristalino e que possui o fenômeno de transição vítrea. O ponto chave para a formação de um vidro reside na velocidade de resfriamento da massa fundida, esta afirmativa pode ser demonstrada através do diagrama representado na figura 1.

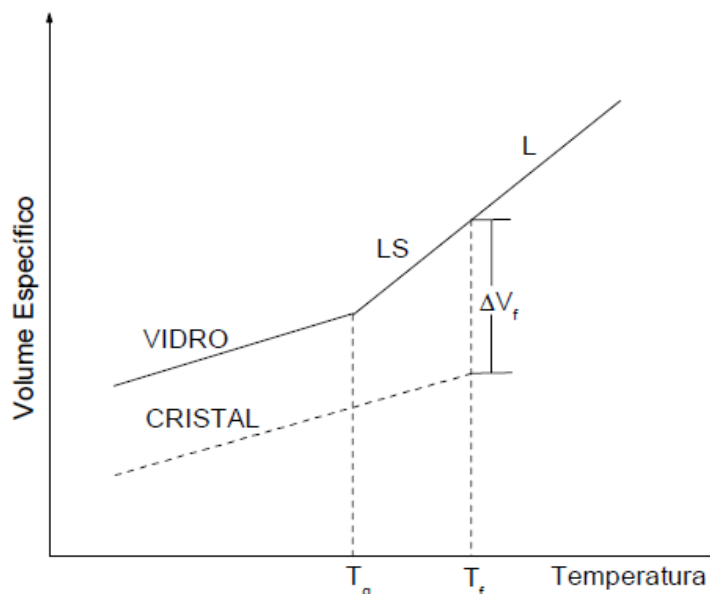


FIGURA 1 - Diagrama de volume versus temperatura: Diferenças entre um sólido cristalino e sólido não cristalino.

Fonte: ARAÚJO, 1997, p.325.

Este diagrama sugere que para a formação de um vidro, a taxa de resfriamento deve ser preferencialmente rápida. Em contrapartida, um resfriamento lento provavelmente levará a formação de um material cristalino, pois os componentes do material terão tempo de se rearranjar em uma estrutura periódica. Sendo assim, pode-se definir estruturalmente que um vidro é um material sólido que não possui periodicidade em sua estrutura.

Dependendo da composição da massa fundida, existe uma taxa de resfriamento específica (taxa crítica de resfriamento) para a formação de vidros, ela pode ser muito rápida para algumas composições e muito lenta para outras, a liga fundida $Fe_{80}B_{20}$, por exemplo, exibe uma taxa de resfriamento crítica de aproximadamente 10^6 K/s^{-1} , já a do As_2S_3 é aproximadamente $3 \cdot 10^{-4} \text{ K/s}^{-1}$ (1 K/hora).

A análise da figura 1, também permite perceber a presença de uma faixa de temperatura, chamada de transição vítrea, ou seja, nesta faixa de temperatura ocorre a transição entre o estado sólido e líquido para a formação de um vidro. A faixa de temperatura em que acontece tal fenômeno é chamada então de temperatura de transição vítrea, mas comumente chamada pela abreviação T_g .

Portanto, a formação de vidros é muito mais um fenômeno cinético que termodinâmico, e qualquer substância pode formar um vidro, dependendo da

velocidade de resfriamento de uma massa fundida. Já de uma maneira geral, o processo reverso chamado devitrificação (ou cristalização) pode ser facilmente induzido por tratamentos térmicos a temperaturas adequadas. Na figura 2 é mostrada a diferença entre a estrutura interna de um vidro (material não cristalino) e a de um cristal.

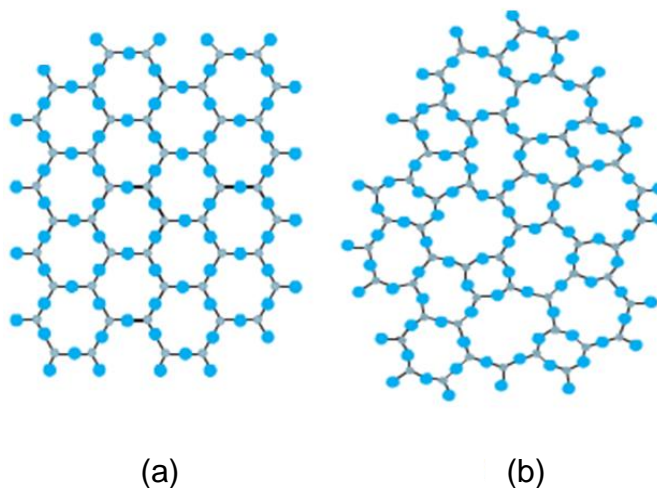


FIGURA 2 - Esquema dos arranjos atômicos de um cristal e um vidro.

(a) Arranjo atômico de um cristal

(b) Arranjo atômico de um vidro

Fonte: ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001, p.12.

Experimentalmente, podem-se controlar os processos de nucleação e crescimento de determinadas fases cristalinas em uma matriz vítrea, o composto resultante, formado por uma fase cristalina dispersa em uma fase não cristalina (vítrea), é conhecido como vitrocerâmica.

Vitrocerâmicas são, portanto definidas como “produtos policristalinos resultantes da cristalização controlada de vidros” (10), e o aspecto que distingue estes materiais das cerâmicas tradicionais, é justamente o fato que as fases cristalinas são produzidas pelo crescimento de cristais a partir de uma fase vítrea homogênea. A figura 3 mostra uma micrografia de uma vitrocerâmica.

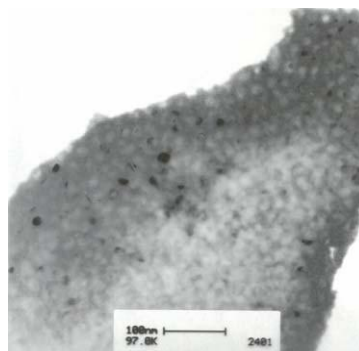


FIGURA 3 - Micrografia de uma vitrocerâmica.

Fonte: BUENO, 2003, p. 150.

2.2 HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS TELURITOS

Em 1834, Berzelius (12) reconheceu que óxido de telúrio (TeO_2) podia formar vidros binários com a adição de vários óxidos metálicos, como V_2O_5 , WO_3 , BaO , etc. Mais tarde, em 1913, Lehner e colaboradores relataram partes da formação vítrea do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ (13).

Em 1952, Stanworth e colaboradores realizaram alguns trabalhos com vidros teluritos e depois disto investigações sistemáticas foram realizadas por vários autores nesta época (14-16).

Após estes trabalhos iniciais sobre o óxido de telúrio como formador vítreo, foi reportado na literatura nas décadas de 60, 70 e 80 vários trabalhos envolvendo vidros a base de TeO_2 com diversos óxidos como: Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Na_2O , Ag_2O , CuO , Fe_2O_3 , PbO , WO_3 , MO_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , GeO_2 , foram estudadas regiões de formação vítrea, estrutura, propriedades ópticas e elétricas de materiais em sistemas vítreos com vários destes óxidos.

Já na década de 90 observa-se a publicação de mais trabalhos voltados para a aplicação óptica e estudos de cristalização de vidros teluritos como:

- Dopagem de matrizes vítreas com íons terras raras e estudo do fenômeno de conversão ascendente de energia (17).
- Investigação de geração de terceiro harmônico para a matriz $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{TeO}_2$ (18).
- Investigação de matrizes vítreas para a fabricação de vitrocerâmicas com potencial aplicação em dispositivos ópticos (19).

Nos anos 2000 foram encontrados trabalhos relacionados à elucidação estrutural de matrizes de vidros teluritos, um exemplo é o sistema $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$, onde foram usadas as técnicas de difração de raios X, difração de Nêutrons e ressonância magnética nuclear de ^{23}Na (20). Nesta época também foram estudados vidros teluritos contendo haletos, como o sistema $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{LiCl})_x$, neste trabalho foram feitas caracterizações estruturais, dopagem com Tm_2O_3 e estudo de cinética de cristalização (21).

Trabalhos onde o objetivo era estudo de vitrocerâmicas a base de TeO_2 são encontrados, vitrocerâmicas obtidas através de tratamentos térmicos da matriz $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ apresentaram propriedades ópticas não lineares interessantes (22).

Em relação às propriedades ópticas foram encontrados diversos trabalhos relacionados ao índice de refração não linear, fabricação de guias de onda e outros dispositivos fotônicos (23-24). Estudos de luminescência revelam que a simples troca de um componente de um sistema vítreo pode intensificar o fenômeno de conversão ascendente de energia de íons terras raras em uma certa matriz vítrea (25). A dopagem destes materiais com nanopartículas de metais nobres como Au, podem conferir intensificação de luminescência de íons terras raras e propriedades não lineares, isto é confirmado no estudo do sistema $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ (26).

Atualmente existem muitas publicações voltadas para diversas vertentes da Química de vidros como: Caracterização térmica, caracterização estrutural, estudo de cristalização e preparação de vitrocerâmicas, luminescência e propriedades ópticas.

Dentro da área de caracterização térmica e estrutural são encontrados estudos nos sistemas $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CdO}$, $\text{TeO}_2\text{-CdF}_2\text{-WO}_3$, $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ (27-29). O intuito destes trabalhos foi encontrar uma ligação entre as propriedades microscópicas (estrutura) com as macroscópicas (propriedades térmicas) e assim poder explicar a influência da adição de diversos compostos a uma matriz vítrea.

Na vertente de estudo de cristalização, é notado à realização de trabalhos relacionados à cinética de cristalização e estudo de fases cristalinas precipitadas em diversas composições vítreas, estes estudos acabam por fornecer dados para a fabricação de vitrocerâmicas. Os sistemas vítreos $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2\text{-NiO}$ foram estudados recentemente neste sentido, o objetivo foi elucidar como a temperatura de transição vítrea varia com a composição (30-31). O recente estudo

da vitrocerâmica $\text{ZnF}_2\text{-PbO-TeO}_2$ dopada com TiO_2 mostrou que este material possui propriedades ferroelétricas e óticas não lineares (32-33).

Ao analisar o histórico de publicações envolvendo os vidros teluritos, pode-se notar que o interesse no estudo de vidros e vitrocerâmicas com esta composição é muito grande, este fato está relacionado às características científicas e tecnológicas referentes a estes materiais, são elas: baixos pontos de fusão (facilidade na obtenção de vidros), boa estabilidade térmica, alto índice de refração linear e não linear, alta constante dielétrica, excelente transmitância na região do infravermelho, baixa energia dos modos vibracionais (fônons) e boa durabilidade química (34).

2.3 ESTRUTURA DOS VIDROS TELURITOS

O TeO_2 ocorre em duas formas cristalinas, a α TeO_2 (paratelurito) com sistema cristalino tetragonal e a β TeO_2 (telurito) com sistema cristalino ortorrômbico (35).

Várias técnicas experimentais foram usadas (raios X, espectroscopia raman, difração de nêutrons) para investigar a estrutura dos vidros teluritos. Conclui-se que existe uma similaridade da estrutura vítrea com aquelas encontradas nos polimorfos cristalinos de TeO_2 , que é relatada como uma distorção da estrutura cristalina do paratelurito, em três estruturas com diferentes números de coordenação, uma com o Te^{4+} com número de coordenação igual a 4, 3 e um intermediário entre 3 e 4, que estão apresentadas na figura 4 (34).

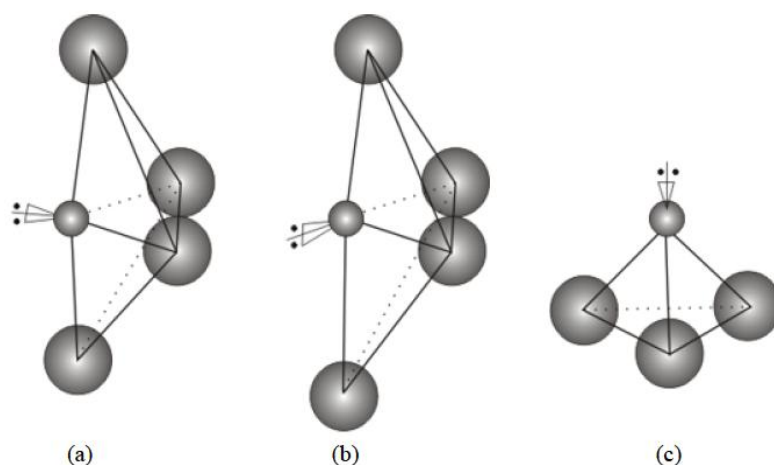


FIGURA 4 - Ilustração de (a) Gangorra TeO_4 , (b) gangorra distorcida TeO_{3+1} e pirâmide trigonal TeO_3 .

Fonte: BRADDY, 1957, p. 28.

2.4 HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS FOSFATOS

Nos anos 50, o interesse em vidros fosfatos com metais alcalinos foi estimulado devido a suas potenciais aplicações na indústria como o seu poder de tratamento para água dura (água com alto teor de sais) e poder dispersante para o processamento de argila e fabricação de pigmentos (37). Nesta década também são reportados estudos de sistemas a base de P_2O_5 contendo: WO_3 , PbO , Na_2O , MoO_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 e Li_2O .

Em relação ao formador vítreo abordado neste trabalho ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$) são encontrados muitos estudos na literatura ao longo dos anos. Sistemas a base de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ contendo haletos foram estudados, foi identificado que esses materiais possuem características condutoras (38) e que incrementos na concentração de PbF_2 podem auxiliar na extensão do domínio vítreo para o sistema $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ (39).

Os vidros fosfatos puros não são muito estáveis quimicamente, isto por que são bastante higroscópicos. Um fato interessante é que esses vidros são mais estáveis quando combinados com óxidos metálicos acima de 1000°C , os metais se conectam na rede através de ligações covalentes (40). Com o intuito de atenuar esta higroscopicidade e melhorar a estabilidade térmica, o sistema $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ foi estudado, os resultados mostraram que o sistema com Sb_2O_3 apresenta maior estabilidade térmica (41).

Devido a sua durabilidade química e relativamente baixas temperaturas de processamento fizeram dos vidros fosfatos materiais candidatos para imobilização de lixo nuclear (metais radioativos) (42). Vidros e vitrocerâmicas a base de fosfato biocompatíveis tem sido usados para aplicações em medicina (43).

Inúmeras investigações estruturais envolvendo vidros fosfatos tem sido encontradas, o intuito em várias delas é entender a mudança estrutural causada com a mudança de composição, em vários casos é possível relacionar essa mudança na estrutura com várias propriedades (estabilidade química, higroscopicidade, estabilidade térmica e etc.). Por exemplo, a adição de Fe_2O_3 a matriz de fosfato de chumbo confere uma maior estabilidade química ao sistema vítreo, é relatado que este fato está ligado mudança estrutural causada pela inserção de íons ferro desconectando a rede covalente de fosfato (44).

Atualmente em relação aos vidros fosfatos existem inúmeras publicações voltadas para diversas vertentes da Química de vidros como: Caracterização térmica, caracterização estrutural, estudo de cristalização e preparação de vitrocerâmica, luminescência e propriedades ópticas. É notado a presença de trabalhos relacionados a vidros fosfatos biocompatíveis, estudos nos sistemas SiO_2 - CaO - P_2O_5 , CaO - P_2O_5 - Na_2O e SiO_2 - CaO - Na_2O - P_2O_5 (45-47) foram publicados recentemente.

Com esta breve revisão pode-se notar que os vidros fosfatos fazem parte de um intenso estudo decorrente das suas propriedades e aplicações. Estes materiais possuem vantagens sobre vidros silicatos e boratos devido a suas propriedades físicas superiores como alto coeficiente de expansão térmica, baixo ponto de fusão, maior transmissão com relação à luz ultravioleta e alta solubilidade para íons terras raras. No entanto, a baixa resistência química, alta higroscopicidade destes vidros acabam por limitar as suas aplicações tecnológicas (4, 48).

Com a adição de óxidos metálicos, diferentes propriedades ópticas e estruturais são conferidas aos vidros fosfatos. Eles despolimerizam a estrutura, assim as ligações entre os tetraedros de PO_4 são quebradas, afetando muitos parâmetros, como a temperatura de transição vítrea, nucleação de grãos cristalinos, luminescência, energia de fônons e entre outros. Contudo, vidros modificados com óxidos metálicos, possuem grande variedade de aplicações, como fabricação de dispositivos fotônicos, sensores, materiais bioativos, e vidros selantes para metais.

2.5 ESTRUTURA DOS VIDROS FOSFATOS

O P_2O_5 possui a característica de ser um clássico formador vítreo, pois atende a diversas regras previstas pela teoria de Zachariasen para a formação vítrea (49). A estrutura vítrea de P_2O_5 é formada por tetraedros, onde o átomo de fósforo está no centro ligado a quatro átomos de oxigênio que estão localizados nos vértices. Tanto vidros constituídos somente por P_2O_5 , como composições binárias ou com maior complexidade, todos estes apresentam tetraedros PO_4 como estrutura básica. A diferença entre os fosfatos e os silicatos é que nos fosfatos os tetraedros estão ligados entre si através de três vértices. O tetraedro apresenta três oxigênios (denominados ponte), que se ligam a outras unidades PO_4 e um oxigênio ligado ao átomo de fósforo por meio de uma dupla ligação. No caso dos silicatos, os tetraedros, formados por um átomo de Si no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, estão ligados entre si pelos quatro vértices (50).

A adição de outros reagentes (modificadores) pode promover a modificação da rede vítrea tridimensional, quebrando as ligações P-O-P, como consequência oxigênios terminais (não ligantes) passam a estar presentes, assim ocorre a formação de cadeias de tetraedros de PO_4 desconectados.

Com o aumento da concentração desses modificadores, é observada uma diminuição das cadeias de fosfato, com isso ocorre o aparecimento de grupos terminais $(PO_4)^-$, devido à quebra das ligações que interligam os tetraedros de PO_4 .

A estrutura dos vidros fosfatos é baseada em sítios tetraédricos originados da quebra das ligações tridimensionais na rede vítrea, estes são definidos como Q^n , onde n representa o número de ligações (pelo átomo de oxigênio) que o átomo de fósforo faz na rede, assim existem quatro tipos desses fragmentos Q^n , o Q^0 , Q^1 , Q^2 e Q^3 . Para cada tipo de sítio presente na sua estrutura, o fosfato recebe um nome específico, para o sítio Q^0 denomina-se ortofosfato, para Q^1 pirofosfato, para Q^2 metafosfato, para Q^3 ultrafosfato (51). A figura 5 mostra a representação estrutural destes sítios.

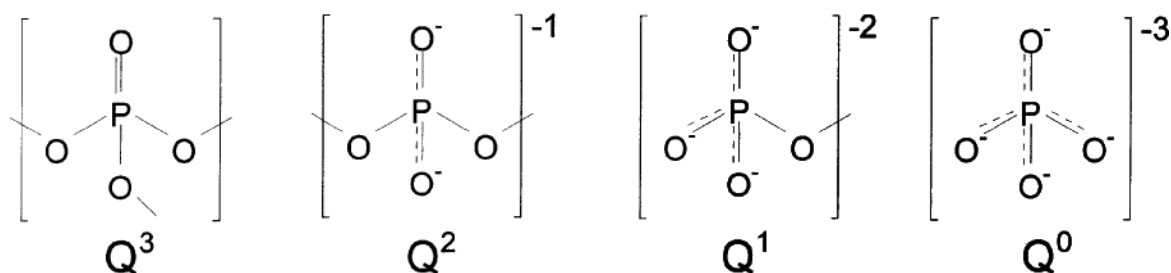


FIGURA 5 - Ilustração de dos sítios que podem estar presentes na estrutura dos vidros fosfatos.

Fonte: BROW, 2000, p. 2.

Dependendo da quantidade de cada fragmento presente na estrutura do vidro fosfato, estes vidros podem exibir características diferentes, um exemplo é a higroscopicidade, onde:

- Vidros formados por Q^3 , possuem cadeias predominantemente tridimensionais interconectadas e sua higroscopicidade é alta.

- Vidros formados por Q^2 , possuem cadeias predominantemente lineares e longas e sua higroscopicidade é moderada.

Já os fragmentos Q^1 e Q^0 , formam dímeros e apresentam-se isolados, respectivamente.

Com a modificação da composição dos vidros fosfatos, é observada uma evolução estrutural que é baseada na análise da presença destes sítios na estrutura, é esperada a despolimerização da rede tetraédrica e formação gradativa de fragmentos com valores de n menores. São relatados na literatura diversos estudos das propriedades dos vidros em função de sua composição estrutural.

Partindo do P_2O_5 é possível obter vidros dentro de uma grande faixa de composições binárias, ternárias, ou mais complexas, por meio da mistura deste composto com óxidos de metais alcalinos, alcalino terrosos e outros cátions modificadores de estrutura.

2.6 VANTAGENS DA ADIÇÃO DE FLUORETOS DE METAIS PESADOS EM VIDROS

Em particular os vidros à base de fluoretos de metais pesados são interessantes uma vez que propiciam o aumento da eficiência de emissão radiativa de íons terras-raras na região do infravermelho (1-3 μ m), e isso é muito importante do ponto de vista tecnológico. Devido principalmente à alta energia dos modos vibracionais do retículo vítreo, tais emissões dificilmente são observadas em vidros de óxidos. O inconveniente que surge quando se trabalha com vidros se refere às características intrínsecas das propriedades espectroscópicas dos íons terras-raras nestes meios. Como o material é amorfo há uma distribuição de sítios para estes íons e como consequência as linhas de absorção e emissão sofrem um alargamento dito "não-homogêneo" (52), que, por exemplo, diminui a eficiência de emissão em determinado comprimento de onda. Este aspecto negativo obviamente não existe se o íon terra-rara estiver contido em uma fase cristalina bem definida. A situação é ideal se esta fase for constituída de fluoretos de metais pesados. Desta forma alguns trabalhos têm procurado a obtenção de um material com tais características: envolvendo a relativa facilidade de obtenção de vidros e apresentando características espectroscópicas de fluoretos cristalinos. Por exemplo, (52,53) microscristais de $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ são obtidos da cristalização controlada de vidros no sistema $\text{LaF}_3\text{-ZrF}_4\text{-AlF}_3$. O material apresenta elevado grau de transparência, porém visando aplicações, como, por exemplo, matrizes para lasers, o nível de espalhamento de luz ainda é muito alto e o efeito laser não é observado (52).

Do ponto de vista destas aplicações em fotônica onde o nível de espalhamento de luz deve ser o mínimo possível, alguns sistemas vitrocerâmicos têm sido divulgados na literatura apresentando transparência igual àquela observada para o vidro de base. São os chamados sistemas mistos, envolvendo óxidos e fluoretos. Com a nucleação e tratamento térmico adequados é possível a obtenção de materiais perfeitamente transparentes constituídos de uma fase vítrea de óxidos e uma fase cristalina (PbF_2 ou LaF_3 por exemplo) com dimensões nanométricas dispersas no meio amorfo. Devido às extraordinárias propriedades ópticas, estes materiais têm sido diferenciados dos demais sistemas como uma nova classe com o nome de "Vitrocerâmicas Ultratransparentes" (54).

A proposta do presente trabalho, reside na incorporação de PbF_2 em matrizes vítreas, onde será feita a verificação dos efeitos causados nas propriedades térmicas e estruturais com incrementos na concentração deste fluoreto em um sistema vítreo definido. É relatado (55) que incrementos na concentração de PbF_2 no sistema vítreo TeO_2 - PbF_2 , causa efeitos como a diminuição das temperaturas características, como a temperatura de transição vítrea. Isto ocorre provavelmente porque este fluoreto causa uma despolimerização da rede vítrea. Estudos de cristalização sobre este sistema vítreo mostram que o comportamento da cristalização depende da concentração de PbF_2 (56), onde as fases cristalinas foram caracterizadas por Difração de raios X, mostrando assim a possibilidade de preparação de vitrocerâmicas transparentes para uma futura aplicação a ser investigada.

Em relação às propriedades luminescentes como fluorescência, é visto que à medida que é aumentada a proporção de PbF_2 , a eficiência de emissão é aumentada, sugerindo que matrizes compostas por PbF_2 são interessantes para a preparação de matrizes dopadas com íons terras raras (57,58).

2.7 VITROCERÂMICAS A BASE DE TeO_2

Os sistemas vítreos $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ foram alvo de estudo para a fabricação de vitrocerâmicas transparentes e opacas. Foi reportada a precipitação de fases cristalinas com propriedades ferroelétricas como a LiNbO_3 e KNbO_3 . Já em relação às propriedades ópticas, foi constatado que essas vitrocerâmicas apresentam alto índice de refração e geração de segundo harmônico, sendo então candidatos à fabricação materiais para dispositivos de ótica não linear (59,60).

Vitrocerâmicas dopadas com íons terras raras em sistemas de TeO_2 com óxidos de metais alcalinos e em oxifluoretos apresentaram ampliação na emissão na região do infravermelho e conversão ascendente de energia dos íons terras raras, na literatura foram reladas as matrizes:

- $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-YF}_3\text{-ErF}_3$ (61).

- $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ (62).

-TeO₂-ZnO-ZnF₂-YbF₃-ErF₃-TmF₃ (63).

-TeO₂-Bi₂O₃-ZnO (64).

Estudos de cristalização para a preparação de vitrocerâmicas a base de TeO₂ não são encontrados com grande frequência na literatura. Em 2009 Tatar *et al*, estudaram a cristalização em vidros no sistema TeO₂-CdF₂, foram identificadas várias fases cristalinas, dentre elas a alfa TeO₂ (65).

A presença de poucos trabalhos na literatura em relação à vitrocerâmicas a base de TeO₂, é um estímulo para o presente trabalho, onde a investigação da cristalização nos sistemas vítreos TeO₂-Pb(PO₃)₂ e TeO₂-Pb(PO₃)₂-PbF₂ é algo inédito a ser explorado.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Neste item estão apresentados os fundamentos teóricos das técnicas de caracterização utilizadas para os vidros e vitrocerâmicas preparadas, estão apresentados também às condições de realização de cada caracterização.

3.1 ANÁLISE TÉRMICA

Para a caracterização térmica de vidros são mais comumente utilizadas às técnicas de análise térmica DSC (do inglês Differential scanning calorimetry) e DTA (Differential thermal analysis). Elas são um conjunto de técnicas baseadas na interação de calor com a matéria, onde, qualquer fenômeno com variação de entalpia ou de capacidade calorífica, pode ser detectado por essas técnicas. Reações químicas ou mudanças no arranjo dos átomos na amostra vítrea são acompanhadas por liberação e absorção de energia na forma de calor.

As técnicas de DSC e DTA são as primeiras técnicas utilizadas para a caracterização de vidros, pois elas permitem a identificação das temperaturas características das amostras vítreas (66,67).

3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica consiste no aquecimento programado com uma razão de aquecimento constante de uma amostra e referência. A amostra e a referência encontram-se em um forno, na análise é aplicada energia elétrica para que a diferença de temperatura entre a amostra e referência seja zero durante a rampa de aquecimento. E é justamente essa energia elétrica em quantidade de calor em função da temperatura que é medida pelo aparelho (66,67).

Uma curva DSC de uma amostra vítrea apresenta como primeiro fenômeno a mudança de linha base que corresponde à transição vítrea. Com o aumento contínuo da temperatura da amostra, observa-se um pico exotérmico devido à cristalização do vidro, e a seguir um pico endotérmico, devido provavelmente a fusão

da fase cristalina. Uma curva DSC típica de amostra vítrea e temperaturas características é mostrada pela figura 6.

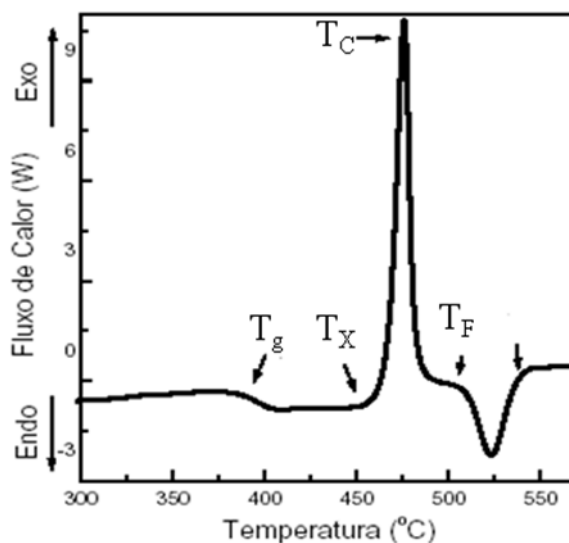


FIGURA 6 - Curva Típica de um DSC para uma amostra vítrea com as temperaturas características.
 T_g) Temperatura de transição vítrea.
 T_x) Temperatura de início de cristalização.
 T_c) Temperatura de cristalização.
 T_f) Temperatura de fusão.

Fonte: CASSANJES, 2003, p. 41.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada neste trabalho, traçando-se duas tangentes à inflexão da linha base, o ponto em que estas tangentes se cruzavam foi considerado o valor de temperatura de transição vítrea, isto foi feito também para a temperatura de cristalização (T_x). Já a temperatura de cristalização foi determinada encontrando o valor de temperatura do pico (T_c). E T_f (temperatura de fusão), pode também ser determinada pelo método das tangentes, mas esse parâmetro não foi utilizado para o cálculo dos parâmetros de estabilidade.

3.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A diferença básica entre DSC e DTA consiste no fato em que o DSC é baseado no calor envolvido em cada fenômeno (técnica mais quantitativa). Já a técnica de DTA consiste no aquecimento programado da amostra e referência em um forno em um mesmo compartimento, a temperatura da amostra é comparada

com a de referência, assim essa diferença de temperatura (ΔT) é registrada, enquanto ambas são submetidas a um aquecimento programado (66,67).

3.1.3 Termogravimetria

É uma técnica termoanalítica baseada na variação de massa de uma amostra com a variação de temperatura ou tempo. Variáveis como taxa de aquecimento e atmosfera podem influenciar nos resultados obtidos por esta técnica.

É obtida então uma curva termogravimétrica, mais comumente chamada de TG, onde podem ser notados os seguintes aspectos:

- 1- Patamares, regiões onde não ocorre mudança de massa na amostra.
- 2- Seguimentos curvos, onde ocorre mudança de massa na amostra.

As curvas de TG fornecem dados de variação de massa que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, composição e composição do resíduo da análise (66,67).

3.1.4 Caracterizações térmicas realizadas nas amostras

As caracterizações térmicas por DSC foram realizadas utilizando um calorímetro DSC2910 (TA Instruments) do Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação do Prof. Dr. Sidney J.L. Ribeiro e a Dra. Silvia Santagneli. As análises foram realizadas com razão de aquecimento de 10°C/min entre 250°C e 600°C para DSC. O objetivo principal destas medidas foi à determinação das temperaturas características das amostras em função da composição, com estas temperaturas foi possível obter valores de parâmetros de estabilidade vítrea frente à cristalização das amostras preparadas.

3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia nos permite estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde essa interação pode gerar uma alteração na configuração das ligações químicas presentes no material em que está sendo analisado, esta alteração de configuração gera uma alteração nos níveis eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Assim dependendo da energia da radiação incidente, poderão ocorrer transições eletrônicas, vibracionais ou rotacionais. As transições eletrônicas ocorrem com incidência de radiação na região do ultravioleta ou visível,

as vibracionais ocorrem no infravermelho, já as rotacionais ocorrem na região de microondas ou infravermelho distante. Com aparelhagem adequada (espectrômetros com diferentes tipos de detectores) é possível investigar esses diferentes tipos de transições (68).

Para materiais amorfos como vidros, são mais utilizadas técnicas espectroscópicas, como espectroscopia na região do infravermelho e Raman, para elucidação estrutural. Na espectroscopia vibracional, a amostra é submetida a uma interação com uma radiação comprimento de onda adequado que gerem vibrações moleculares. Cada tipo de ligação química (com diferentes átomos) possui uma energia específica para ocorrer a vibração, assim pode-se relacionar os dados obtidos com as ligações presentes no material, e assim poder “prever” a sua estrutura.

3.2.1 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Esta técnica é baseada na interação radiação eletromagnética (região do infravermelho) com a matéria. A radiação desta região do espectro é responsável por gerar vibrações moleculares quando esta interage com a matéria, são obtidas bandas de absorção, referentes a transições entre os níveis vibracionais, assim cada banda está relacionada a um tipo de ligação que alterou a sua configuração quando houve a interação com a radiação (68,69). Para vidros pode se atribuir algumas bandas a certas ligações e poder especular sobre a estrutura interna do vidro. Pode-se também avaliar a região de transparência que os vidros podem ter no infravermelho. Na figura 7 está mostrado um espectro de transmissão de diversos tipos de vidros na forma de pedaço (bulk), esta figura permite identificar que composições vítreas diferentes possuem janela de transparência diferente.

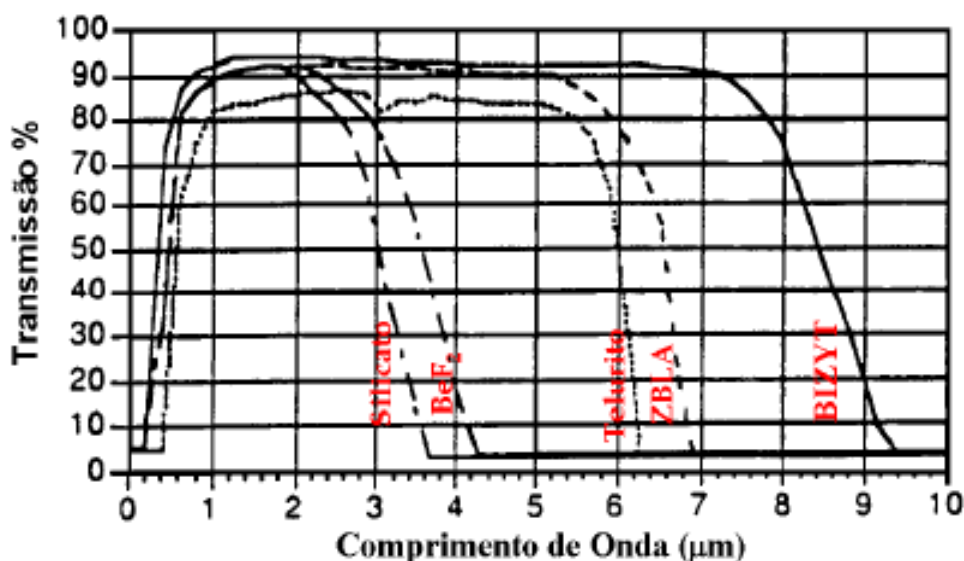


FIGURA 3 - Espectro de transmissão para diversas matrizes vítreas na forma de bulk.

Fonte: CASSANJES, 2003, p. 22.

O espectro nesta região é gerado pela absorção (ou emissão) de radiação por um sistema (estruturas atômicas), e este efeito é devido a variação do momento de seu momento de dipolo elétrico. Se a variação do momento de dipolo μ em uma das suas três componentes (x, y e z) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorve esta radiação. O μ é determinado pela configuração nuclear, assim quando a molécula vibra, pode ocorrer uma variação de μ .

Para moléculas diatômicas a única coordenada do sistema coincide com a coordenada interna de ligação, q . Assim é possível expandir o momento de dipolo em série de Taylor da coordenada q , para cada componente μ_x, μ_y e μ_z , podendo ser representada pela forma condensada:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{d\mu}{dq} \right) q \dots$$

Onde μ_0 é o vetor de momento de dipolo permanente (referente ao estado normal da molécula) e a derivada é corresponde a variação de momento de dipolo na coordenada q da ligação. Quando ocorre variação neste momento de dipolo em pelo menos umas das componentes μ_x, μ_y e μ_z , ocorre a absorção no infravermelho.

De acordo com a mecânica quântica, a transição entre dois estados, representados pelas funções ψ_m e ψ_n , pode se demonstrada pelo momento de transição de dipolo representado por:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau$$

e considerando as componentes:

$$(\mu_x)_{mn} = \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau$$

Assim os valores destas integrais demonstram a intensidade no infravermelho, para que ocorra isto é necessário que pelo menos uma destas integrais seja diferente de zero. Expandindo em série de Taylor, é possível escrever uma equação que demonstra a variação de μ de um estado m para um estado n :

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau \left(\frac{d\mu}{dq} \right) \int \psi_m q \psi_n d\tau$$

3.2.2 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

Esta técnica é baseada no espalhamento da radiação depois da interação com a matéria, com este espalhamento pode ocorrer uma variação na frequência desta radiação inicial. A instrumentação é formada por um laser incidente na amostra de comprimento de onda e frequência fixos, a radiação espalhada depois da interação com a amostra é detectada pelo detector. Este tipo de espalhamento com alteração da frequência da radiação é chamado de espalhamento inelástico, podendo ser do tipo Stokes (ocorre com diminuição da frequência da radiação depois da interação) ou anti-Stokes (ocorre com o aumento da frequência da radiação depois da interação), a variação energética destes dois tipos de espalhamentos inelásticos estão esquematizados na figura 8 (68,70).

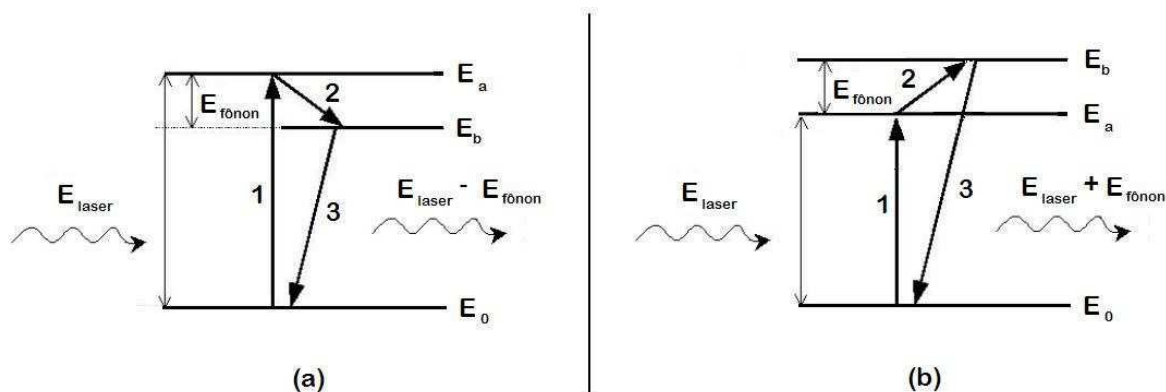


FIGURA 4 - Espalhamento RAMAN Stokes (a) anti-Stokes (b).

Fonte: MACHADO, 2010, p. 68.

Essa variação de frequência causada pela interação com a amostra é responsável por gerar alteração de polarizabilidade nas ligações, podendo então relacionar cada frequência com um tipo de vibração molecular.

A atividade na espectroscopia Raman está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico de radiação, classicamente este momento pode ser escrito: $P = \alpha E$, sendo α a polarizabilidade da molécula e E o vetor de campo elétrico da radiação incidente. E pode ser descrito por $E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t$, assim $P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t$. A polarizabilidade e a coordenada interna da ligação são descritos por:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad e \quad q = q_0 \cos 2\pi \nu_i t$$

Assim substituindo as equações, o momento de dipolo induzido P será descrito por:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu_i t$$

Usando a transformação trigonométrica $\cos(a)\cos(b)$:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)t] \}$$

O primeiro termo é referente à frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), no segundo termo os termos $\nu + \nu_i$ e $\nu - \nu_i$ referentes às radiações espalhadas anti-stokes e Stokes, respectivamente.

É visto nos espectros Raman de materiais amorfos que as bandas são alargadas em relação a bandas referentes a materiais cristalinos, esse alargamento se deve a falta de simetria presente em materiais amorfos, com esta falta de simetria os níveis vibracionais não são bem definidos como em cristais, assim as bandas não são definidas também. Mas um espectro Raman pode ser muito útil para se ter uma estimativa da estrutura amorfa. Para vidros é feita a comparação de bandas a uma referência de composição similar no estado cristalino. Na espectroscopia no infravermelho é possível aplicar este mesmo raciocínio quando o material possui bandas nessa região do espectro, e também nem todos os modos vibracionais das ligações são ativos simultaneamente no IV e Raman, isto também depende da simetria ao redor das ligações, assim essas técnicas podem fornecer dados complementares. A espectroscopia Raman possui algumas vantagens em relação ao infravermelho para a análise de materiais amorfos, tais como:

- Bandas geralmente mais definidas e menos numerosas;
- Espectros mais simples que dependem fortemente da composição;
- Espectros pouco sensíveis às contaminações de superfície e à presença de água;
- Medidas realizadas em amostras maciças: medida do volume;
- Medidas em altas temperaturas mais acessíveis.

A aplicação da espectroscopia Raman para a caracterização estrutural de materiais vítreos, se dá pela análise e comparação da presença de bandas relativas à vibração de fragmentos de formadores vítreos fazendo diferentes tipos de ligações. Assim é possível identificar por comparação das bandas de fragmentos já conhecidos na literatura qual tipo de estrutura está presente no material. A partir disso é possível prever se ocorre um aumento ou diminuição da conectividade da rede vítrea com a variação da composição. Também é possível fazer a quantificação de cada tipo de fragmento pela deconvolução das bandas, e a integração das áreas é igual à quantidade de cada fragmento.

3.2.3 Caracterizações estruturais realizadas nas amostras

Foram realizadas caracterizações estruturais por espectroscopia IV e Raman nas amostras vítreas. As caracterizações por IV foram realizadas com um espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige na região de 250 a 4000 cm^{-1} em pastilhas de Csl, este equipamento é pertencente ao Grupo de Química do Estado Sólido da

UNIFAL-MG. As medidas de microscopia Raman foram realizadas nas amostras vítreas maciças no Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação do Prof. Dr. Sidney J.L. Ribeiro e a Dra. Silvia Santagneli, com um equipamento LabRam Jobin-Yvon-Horiba operando com laser He-Ne em 632,8nm, na região de 150 a 1200 cm^{-1} .

3.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA ATÉ O VISÍVEL (72)

A espectroscopia de absorção molecular auxilia na identificação de grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta até o visível para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes. A região ultravioleta do espectro é de 200 a 400 nm, e a região do visível está entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol^{-1} na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol^{-1} para a região visível. Energias desta magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

A absorção nestas regiões do espectro depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Assim o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

A lei de Beer- Lambert, fornece a relação entre a intensidade da radiação que incide na amostra (I_0), e a intensidade da luz que sai depois da interação com a amostra (I).

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon c l$$

A= absorbância

ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção

c= concentração do material absorvedor

l= espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa.

Para vidros esta espectroscopia pode ser utilizada para a determinação da janela de transparência e transparência das amostras através dos valores de absorbância. A transparência dos materiais vítreos é limitada pelas absorções eletrônicas dos átomos de sua composição, essas absorções ocorrem nesta região do espectro eletromagnético. A janela de transmissão ou de transparência pode

então apresentar bandas de absorção referentes a impurezas ou íons absorvedores presentes na composição do material. Assim, a janela de transparência de um vidro é delimitada por duas fronteiras: a fronteira band-gap, ou comprimento de onda de corte que é referente às absorções da luz devido a transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do material; e a fronteira multifonon, de grandes comprimentos de onda, referentes às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos. Estes dois tipos de absorções são intrínsecas ao material, e depende diretamente da composição.

3.3.1 Caracterizações ópticas realizadas nas amostras

As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo para identificar a janela de transparência do material. Para identificar o limite de transparência no UV devido às transições eletrônicas entre bandas de condução e valência e o limite de transparência no IV devido às vibrações moleculares no material. As medidas na região do UV-visível foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60 com resolução de 0,5 nm na região de 300 a 1000 nm, este equipamento é pertencente ao Grupo de Química do Estado Sólido da UNIFAL-MG.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X além de permitir verificar o caráter não cristalino das amostras vítreas pode também ser útil para a identificação das fases cristalinas formadas pela cristalização de algumas amostras vítreas. A técnica foi de grande importância para a determinação da fase cristalina do precursor de fosfato de chumbo ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$) sintetizado por diversas rotas neste trabalho.

Os vidros apresentam uma desordem do arranjo atômico que é visto pela difração de raios X como mostrado na figura 9. Percebe-se a ausência de picos discretos de difração no difratograma de um vidro e sim a presença de um alargamento, chamado de halo-difuso de difração, criado pela distribuição de picos relacionados com a desordem inerente ao sólido.

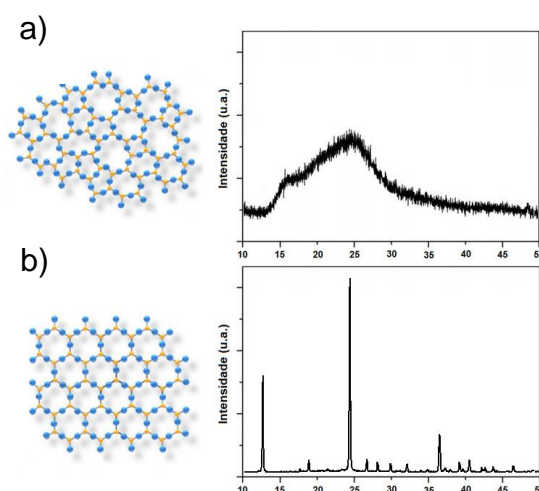


FIGURA 9 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) cristal.

Fonte: MANZANI, 2011, p. 80.

3.4.1 Caracterização por difração de raios X das amostras.

As medidas de difratometria de raios X de pó foram realizadas em um difratometro Rigaku Ultima IV pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas. As medidas foram realizadas utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), medida de scanning contínuo, fenda de 10 mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foi usada uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{31}P (73)

Esta técnica espectroscópica se aplica ao estudo de núcleos com momento magnético não nulo, ou seja, com spin $I \neq 0$. Estes núcleos se comportam como pequenos ímãs. A aplicação de um campo magnético externo afeta os níveis de energia de spin, permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis, em diferentes núcleos atômicos de diferentes átomos.

Serão ativos no RMN, núcleos atômicos que possuem $I \neq 0$. O número de spin I pode indicar o número de orientações possíveis do núcleo quando exposto a

um campo magnético uniforme, onde este número de orientações será igual a $2I+1$, por exemplo, para $I=1/2$, são possíveis duas orientações, $N=2$.

Em um campo magnético (B_0) forte, dois estágios de spin diferem em energia, quando é aplicada uma radiação de comprimento de onda na região de radiofrequência pode ocorrer uma absorção de energia e uma inversão do valor de I . Assim para cada valor de campo magnético externo existe um valor de energia necessária para promover a inversão dos valores de I , dada pela equação da frequência de Larmor.

Então é possível afirmar que o fenômeno de ressonância se dá quando um núcleo atômico com $I \neq 0$ absorve energia e ocorre uma inversão dos valores de I . Cada tipo de núcleo atômico possui um valor de frequência de ressonância específico.

A análise consiste em aplicar uma excitação pulsada, aplicando na amostra em um campo magnético B externo e radiações com diferentes frequências, gerando um espectro de domínio de tempo versus frequência. Por transformação é obtido um espectro de domínio de frequência.

Apenas um sinal deveria ser obtido com a interação da energia e o campo magnético intenso com cada tipo de núcleo atômico, se eles fossem isolados uns dos outros, felizmente isso não acontece, pois os núcleos atômicos não estão isolados em uma amostra, assim esses núcleos em diferentes vizinhanças absorvem energias diferentes dependendo das vizinhanças.

Os espectros de RMN são mais comumente mostrados em deslocamento químico no eixo das abscissas, este deslocamento químico é diferença entre a posição de frequência entre um determinado tipo de núcleo e o seu padrão. Assim núcleos que possuem ambientes químicos diferentes, possuem deslocamentos químicos diferentes em um espectro de RMN.

Quando é desejado estudar a estrutura atômica de materiais, é possível prever qual a vizinhança do núcleo atômico estudado por análise dos sinais presentes no espectro.

Os núcleos mais comuns analisados para estudo estrutural de vidros são o Si^{29} e P^{31} , a análise de RMN para vidros se dá no estado sólido, onde a amostra é colocada no equipamento, em um compartimento posicionado sob um ângulo específico, essa posição da amostra ajuda a excluir o efeito de anisotropia presente em materiais amorfos que pode causar alargamento das bandas. Esse tipo de

técnica é chamada MAS-RMN (do inglês, Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance).

Para análise em vidros, a espectroscopia RMN, mostra bandas relativas aos sítios que podem estar presentes na estrutura vítrea. Cada sítio possui um deslocamento químico correspondente, assim pela análise das bandas pode-se estimar a evolução estrutural vítrea com a composição, podendo até ter uma ideia do número de coordenação ao redor do núcleo analisado.

3.5.1 Caracterização por RMN das amostras.

As caracterizações por ressonância magnética nuclear das amostras vítreas foram feitas pela técnica de MAS-RMN (do inglês, Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) aplicado ao fósforo 31 (^{31}P) com um espectrômetro operando a 7,04 T ou 300 MHz. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Varian-Unity Inova, as amostras foram medidas na forma de pó, utilizando uma sonda de 7mm, em um rotor de nitreto de silício com rotação de 6kHz. Os dados foram coletados com pulso de excitação de 90 graus e com tempo de relaxação de 150s. Todas as amostras foram referenciadas a partir da solução de H_3PO_4 85%.

Essas medidas foram realizadas no Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação do Prof. Dr. Sidney J.L. Ribeiro e a Dra. Silvia Santagneli.

4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR METAFOSFATO DE CHUMBO $Pb(PO_3)_2$

Este item envolve a primeira etapa do trabalho experimental, estão apresentadas diferentes rotas de preparação e resultados da caracterização do precursor do metafosfato de chumbo.

4.1 OBTENÇÃO DE P_2O_5

Os fosfatos puros possuem grande capacidade de formação vítrea, devido a sua estrutura distorcida formada pelos tetraedros de fósforo conectados entre si. O P_2O_5 pode ser obtido pela decomposição de $NH_4H_2PO_4$ por fusão a $500^\circ C$, onde ocorre liberação de NH_3 e H_2O , o material fundido é vertido, formando um vidro transparente. Quando o vidro fundido é resfriado, os átomos de oxigênio e fósforo se arranjam em tetraedros de PO_4 (74,75).

Outra rota de obtenção de fosfato para obtenção de vidros é baseada em uma reação em estado sólido usando $(NH_4)_2HPO_4$ e carbonato de um determinado cátion que se deseja (por exemplo: para obtenção de $Pb(PO_3)_2$), usa-se $PbCO_3$ (76).

4.2 PREPARAÇÃO DE $Pb(PO_3)_2$

Nesta etapa foram testadas diferentes rotas para a síntese de $Pb(PO_3)_2$, que foi um dos reagentes de partida para preparação dos vidros e vitrocerâmicas. Em particular, foram testadas 3 rotas distintas:

- Precipitação em solução aquosa por mistura de soluções de $NaPO_3$ e $Pb(NO_3)_2$ (Rota 1).
- Reação no estado sólido em torno de $400^\circ C$ entre $(NH_4)_2HPO_4$ - PbO (Rota 2).
- Fusão da mistura $NH_4H_2PO_4$ - PbO em proporção molar 2:1 a $1000^\circ C$ e cristalização do vidro obtido por tratamento térmico (Rota 3).

O objetivo destes testes foi encontrar uma rota específica, onde o produto obtido seja de alta pureza, cristalino e que em sua estrutura estejam presentes cadeias lineares de metafosfato de chumbo.

4.2.1 Rota 1

A reação desejada que envolve a formação do produto insolúvel $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ pela rota 1 está apresentada abaixo:



O produto insolúvel foi filtrado a vácuo e seco a 80°C em estufa por dois dias. Após triturado, foi reservado em dessecador devido a seu grande caráter higroscópico.

4.2.1.1 Caracterização por Difração de Raios X

O difratograma de raios X do produto obtido pela rota 1, está apresentado na figura 10, as medidas foram realizadas de acordo com o item 3.4.1. Nota-se que o difratograma apresenta em sua maioria um caráter amorfo, não possuindo muitos picos que possam indicar a cristalinidade do produto. Observa-se apenas um pico em aproximadamente $29,5^\circ$, a fase referente a este pico não pôde ser identificada usando as bases de dados convencionais de difração de raios X. Entretanto, o pico de difração observado não pode ser atribuído a nenhuma fase de metafosfato de chumbo $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ou $\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_4$ encontradas nas bases de dados. Neste caso a difração de raios X indicou a formação de um produto semicristalino com uma grande proporção de fase amorfa que pode ser atribuída à formação de algum fosfato não-cristalino.

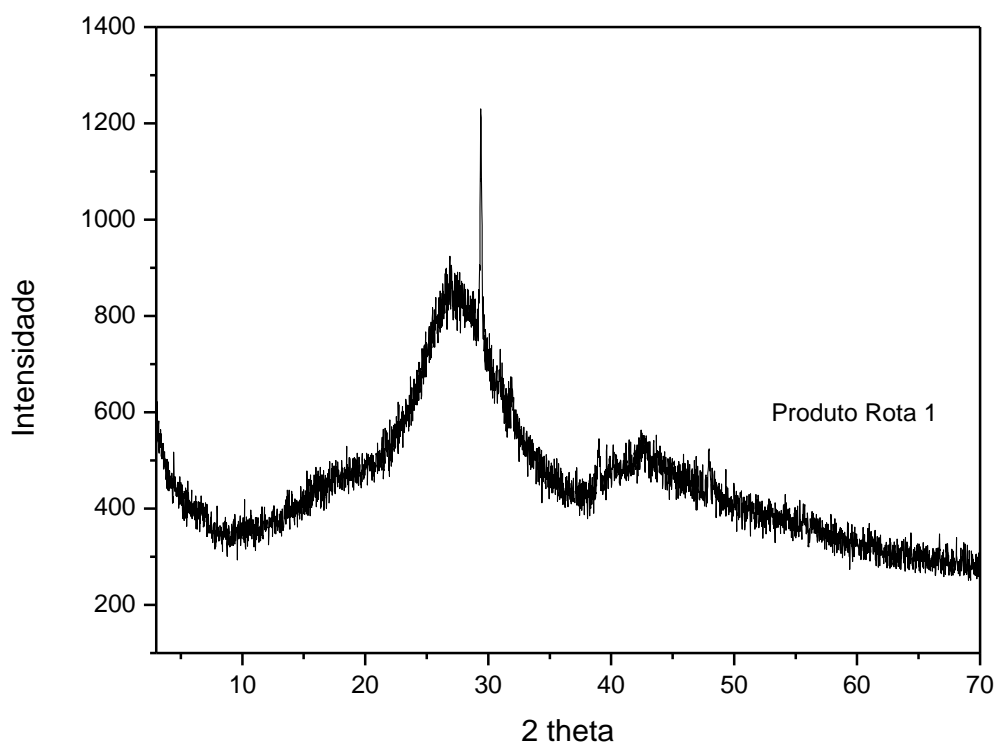


FIGURA 5 - Difratoograma de raios X para a amostra obtida pela Rota 1.

Fonte: Do autor.

4.2.1.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

O espectro de espalhamento Raman do produto obtido pela rota 1, está apresentado na figura 11, as medidas foram realizadas segundo o item 3.2.3. Nota-se a presença de duas bandas em aproximadamente 1017 e 1098 cm^{-1} , estas bandas são características de estiramentos das vibrações assimétricas e simétricas de PO_3 , ou seja, este resultado mostra a presença de fragmentos Q_1 na estrutura do produto obtido que corresponde aos tetraedros formando apenas uma ligação em ponte e conhecidos com unidades pirofosfato.

Apesar da presença de cadeias metafosfato na solução inicial (NaPO_3), a formação de unidades pirofosfato pode ser atribuída a algum fenômeno de hidrólise da cadeia linear em solução e ruptura dessas cadeias para formação de unidades menores.

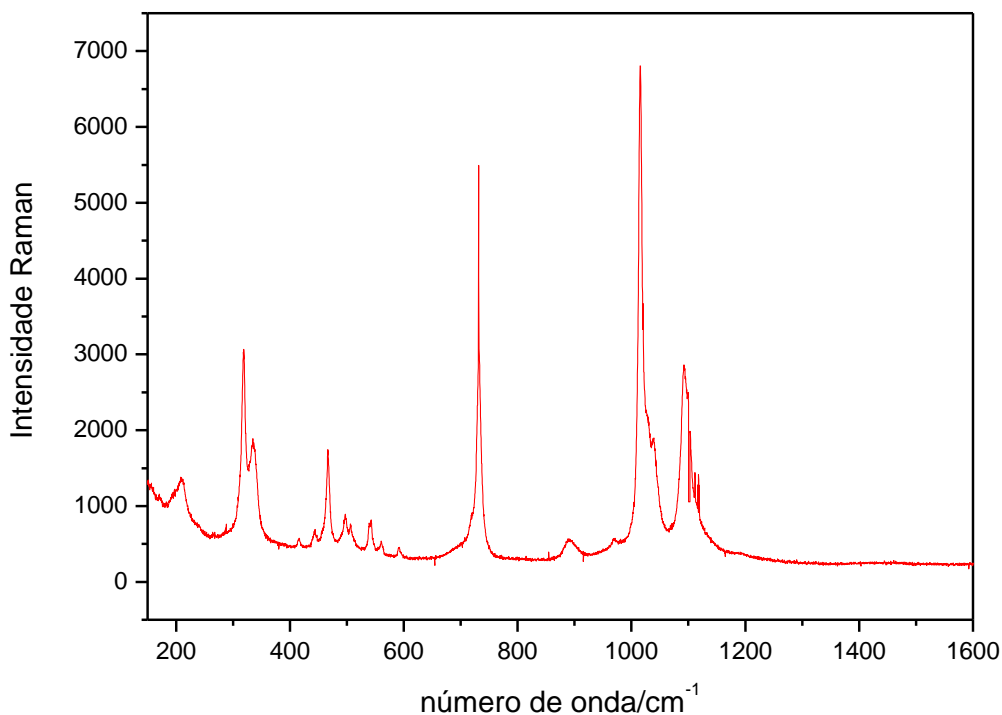
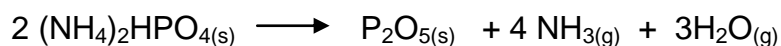


FIGURA 6 - Espectro de espalhamento Raman para a amostra obtida pela Rota 1.

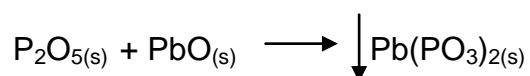
Fonte: Do autor.

4.2.2 Rota 2

A rota 2 envolveu uma reação no estado sólido, onde os componentes de partida, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e PbO são homogeneizados e levados a um forno a 200°C por 12 horas, para a obtenção de P_2O_5 , pela seguinte equação:



Uma vez obtido P_2O_5 , este pode reagir com PbO pela seguinte equação:



Após a formação do produto, a temperatura foi elevada para 400°C , em uma taxa de aquecimento lenta para a cristalização do produto.

4.2.2.1 Caracterização por Difração de Raios X

O difratograma de raios X do produto obtido pela rota 2, está apresentado na figura 12. Nota-se que o difratograma apresenta um caráter cristalino em toda sua extensão, ou seja, foi observada a presença de muitos picos de difração e ausência de halo de difração. Para identificar a fase cristalina em que o produto cristalizou, foi utilizado o banco de dados Inorganic Crystal Structure Database. A fase cristalina

identificada foi $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (ICSD: 16604). Este resultado de difração de raios X mostra que esta síntese foi efetiva para a formação de metafosfato de chumbo.

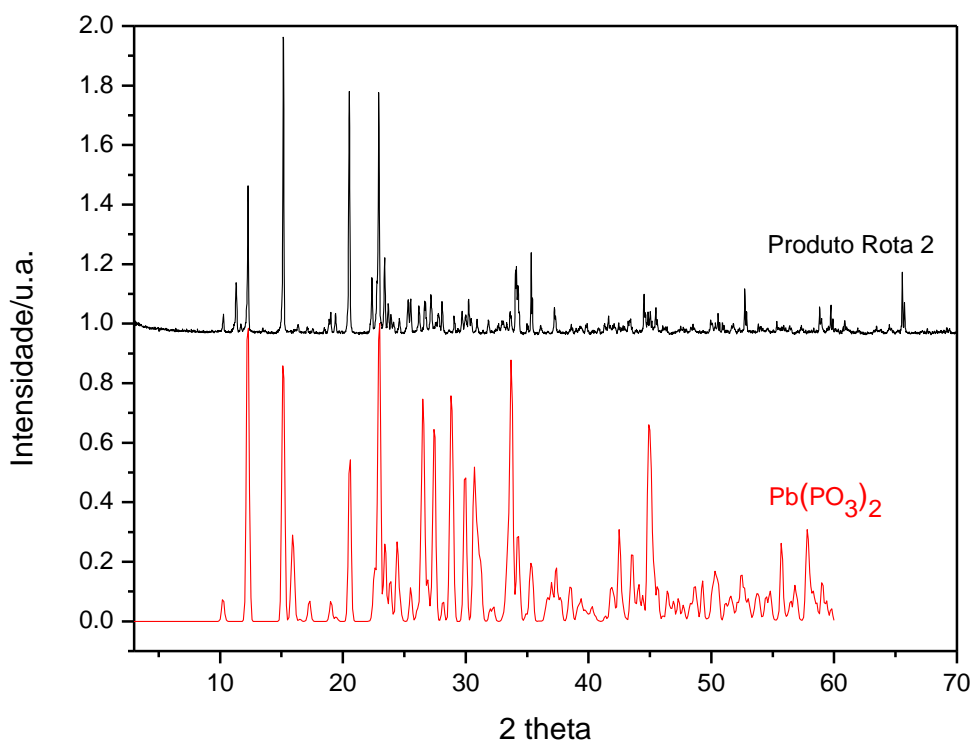


FIGURA 7 - Difratograma de raios X para a amostra obtida pela Rota 2.

Fonte: Do autor.

4.2.2.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

O espectro de espalhamento Raman do produto obtido pela rota 2, está apresentado na figura 13. Nota-se a presença de três bandas mais intensas em aproximadamente 400 , 677 e 1155 cm^{-1} . A banda presente em 400 cm^{-1} é referente a vibração de deformação do fragmento P-O-Pb (77), já a presente em 677 cm^{-1} é referente a vibração de estiramento simétrica do fragmento P-O-P (78-81) e finalmente a banda em 1155 cm^{-1} é decorrente da vibração de estiramento simétrica de ligações P=O e P-O⁻ em tetraedros do fragmento Q₂ de metafosfato (82). Este resultado de espectroscopia Raman mostra que esta síntese foi efetiva para a formação de metafosfato de chumbo.

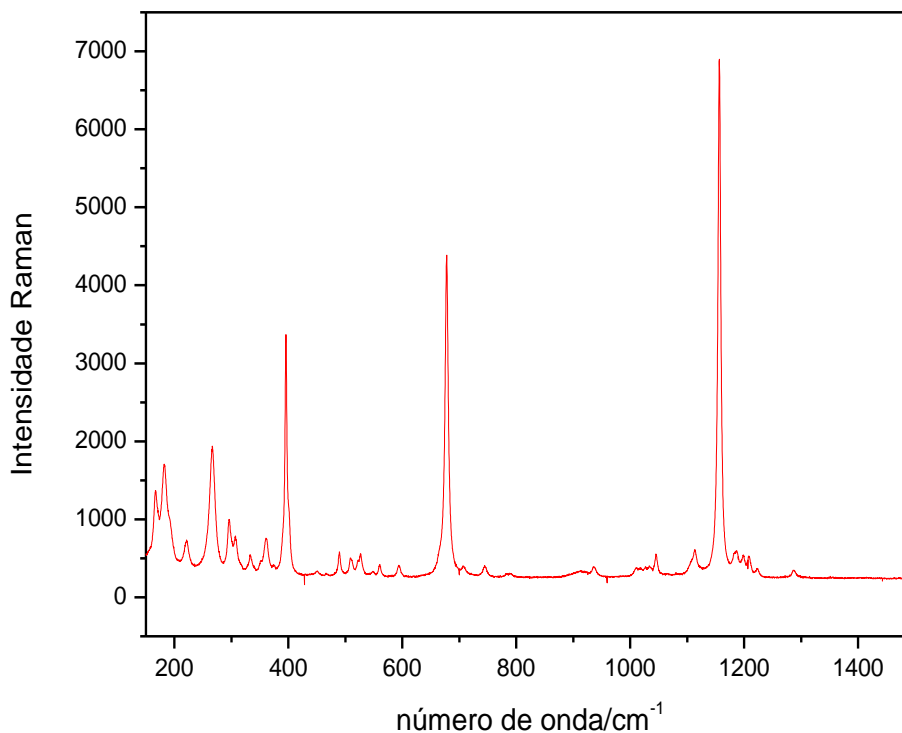


FIGURA 13 - Espectro de espalhamento Raman para a amostra obtida pela Rota 2.

Fonte: Do autor.

4.2.3 Rota 3

A rota 3 envolve a obtenção e cristalização de um vidro de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, onde os componentes de partida, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e PbO em proporção molar 2:1 são homogeneizados e levados a fusão a 1000°C por 15 minutos. Em seguida, o líquido foi resfriado rapidamente e o vidro resultante cristalizado a 400°C .

4.2.3.1 Caracterização por Difração de Raios X

O difratograma de raios X do produto obtido pela rota 3, está apresentado na figura 14. Nota-se que o difratograma apresenta um caráter cristalino em toda sua extensão. Para identificar a fase cristalina em que o produto cristalizou, foi utilizado o banco de dados Inorganic Crystal Structure Database. A fase cristalina identificada foi a $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (ICSD: 16604). Este resultado de difração de raios X mostra que esta síntese foi efetiva para a formação de metafosfato de chumbo.

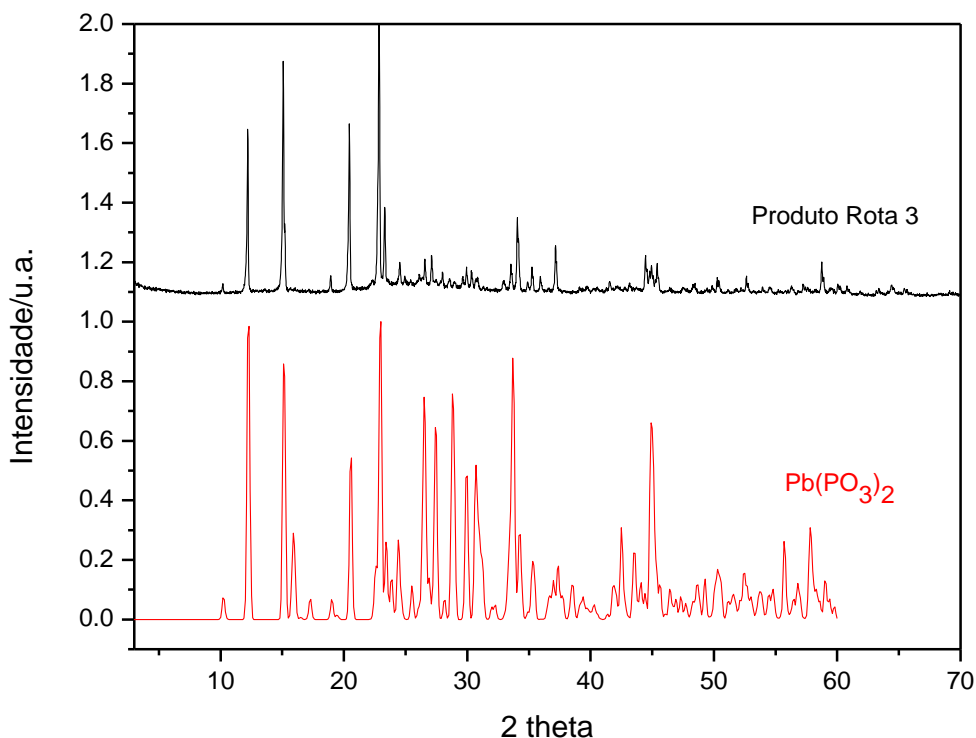


FIGURA 8 - Difratoograma de raios X para a amostra obtida pela Rota 3.

Fonte: Do autor.

4.3 CONCLUSÕES

A partir da interpretação dos resultados obtidos por difração de raios X e espectroscopia Raman, pode-se concluir que:

- A rota 1 não é indicada para a preparação de metafosfato de chumbo pois o produto obtido não possui caráter cristalino e ocorre a formação de outro precursor contendo pirofosfato de chumbo.

- A rota 2 é indicada para a preparação de metafosfato de chumbo pois o produto obtido é cristalino, e a formação de cadeias de metafosfato é comprovada pelas duas técnicas utilizadas.

- A rota 3 também é indicada para a preparação de metafosfato de chumbo pois o produto obtido é cristalino, e a formação de cadeias de metafosfato é comprovada por difração de raios X.

Assim a rota escolhida para a síntese de metafosfato de chumbo foi a rota 2, isto porque, ela resulta em um composto cristalino e de estrutura e composição

desejadas. Outra justificativa para tal escolha está no tempo e custo dos reagentes envolvidos nesta rota. A rota 3 utiliza maiores temperaturas e tempos de tratamento, o que a torna menos viável e menos segura para a obtenção do metafosfato de chumbo.

Esta etapa do trabalho foi crucial, pois era preciso um reagente em que se fosse garantido a sua composição e tipo de estrutura. Atualmente os fosfatos comerciais possuem composições com fosfatos com diversos tamanhos de cadeia em um mesmo produto, resultando em diferentes viscosidades e habilidades de formação vítrea.

5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS DO SISTEMA BINÁRIO $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$

Este item envolve a segunda etapa do trabalho experimental como o modo de preparação dos vidros e resultados experimentais das técnicas de caracterização utilizadas, a discussão dos resultados também está apresentada.

5.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Os reagentes de partida foram previamente pesados e transferidos para homogeneização em almofariz de ágata. Em seguida, a mistura foi introduzida em cadinho de ouro para fusão, este tipo de cadinho foi escolhido devido à alta reatividade do telúrio com a platina. O valor da temperatura de fusão foi dependente da composição vítrea, mas esteve em torno de 800°C . Após o tempo de fusão necessário, que esteve em torno de 15 minutos, o líquido foi vertido em uma placa de aço e prensado com outra placa a fim de promover um choque térmico eficiente (evitar cristalização) e facilitar a formação do vidro. Para obtenção de amostras maciças, o produto da fusão foi vertido em molde e levado para o recozimento (resfriamento lento) em outro forno pré-aquecido em temperaturas próximas as de T_g para eliminar as tensões internas do vidro causadas pelo choque térmico. Cessado o tempo de recozimento, o forno foi desligado e a amostra foi retirada do seu interior após o forno atingir a temperatura ambiente.

5.2 SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$

Os vidros neste sistema foram preparados segundo a metodologia apresentada no item 5.1. Na tabela 1 estão relacionados às composições preparadas e seu aspecto visual.

TABELA 1
Relação das composições e seus aspectos visuais

Amostra	% TeO ₂	%Pb(PO ₃) ₂	Aspecto Visual
97,5Te2,5Pb	97,5	2,5	Não vítreo
95Te5Pb	95	5	Vítreo
90Te10Pb	90	10	Vítreo
80Te20Pb	80	20	Vítreo
70Te30Pb	70	30	Vítreo
60Te40Pb	60	40	Vítreo
50Te50Pb	50	50	Vítreo
40Te60Pb	40	60	Vítreo
30Te70Pb	30	70	Vítreo
20Te80Pb	20	80	Vítreo
10Te90Pb	10	90	Vítreo
100Pb	0	100	Vítreo

Fonte: Do autor.

Já na figura 15 está apresentado um esquema representativo do domínio vítreo para a composição binária TeO₂- Pb(PO₃)₂, este esquema mostra a relação de concentrações onde há a formação ou não de vidros.

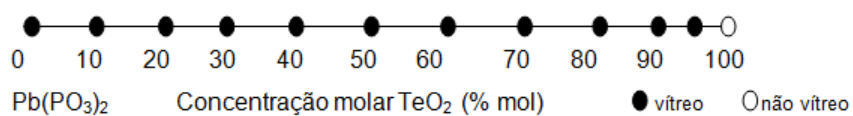


FIGURA 15 - Domínio vítreo para a composição binária TeO₂-Pb(PO₃)₂.

Fonte: Do autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na figura 16, estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$ que permitiram confirmar o caráter amorfo dos materiais preparados. O difratograma de um vidro é marcado pela presença de um halo característico, sem a presença de picos, isto mostra que o vidro é um material amorfo com periodicidade somente a curto alcance.

Para todas as amostras deste sistema binário, foi notada a presença deste halo característico. Portanto a técnica de difração de raios X comprovou a formação de amostras com caráter não cristalino.

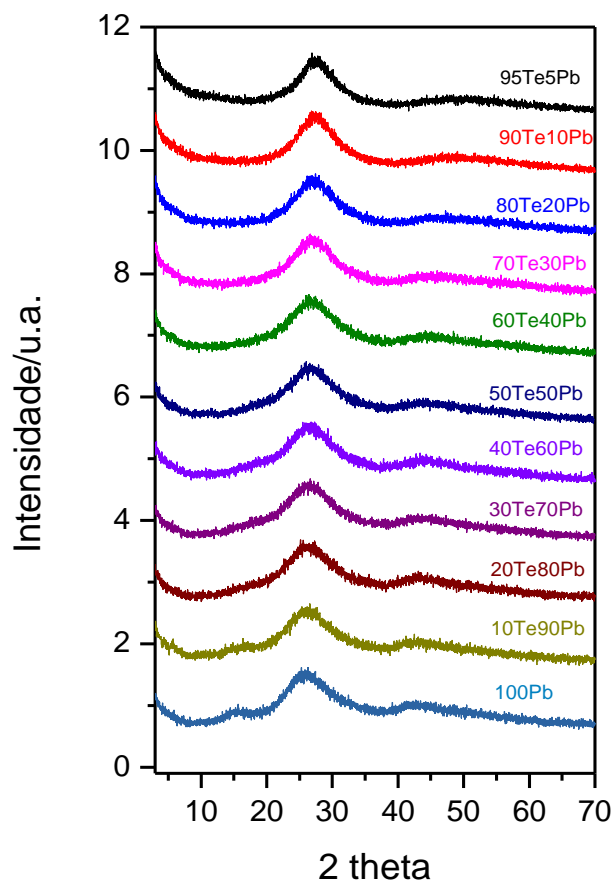


FIGURA 16 - Difractogramas de raios X das amostras vítreas do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Fonte: Do autor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para a caracterização das propriedades térmicas dos vidros foi realizada análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$, segundo o item 3.1.4,. A figura 17 mostra os resultados obtidos para as amostras de diferentes composições para análises feitas com as amostras na forma de pó. Pelas curvas DSC foi possível determinar as temperaturas características de cada amostra vítrea e com estas temperaturas características foi possível calcular também os parâmetros de estabilidade vítrea frente à cristalização, são eles:

- $T_x\text{-}T_g$,

- $H=(T_x\text{-}T_g)/T_g$

$$- S = (T_x - T_g)(T_p - T_x) / T_g$$

Toda a caracterização térmica (temperaturas características e parâmetros de estabilidade) das amostras do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ está apresentada na tabela 2.

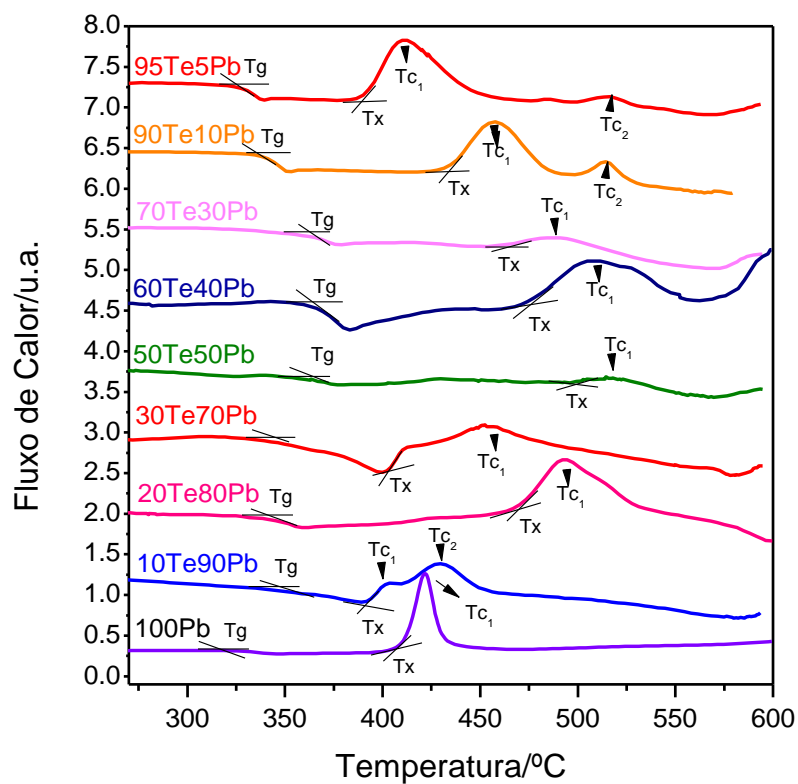


FIGURA 17 - Curvas DSC das amostras vítreas na forma de pó do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Fonte: Do autor.

TABELA 2

Composição, temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras que foram feitas análises de DSC na forma de pó do sistema $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$

Composição	T _g /°C	T _x /°C	T _{c1} /°C	T _{c2} /°C	T _x -T _g /°C	H	S
95Te5Pb	324	389	410	515	65	0,2	4,21
90Te10Pb	335	434	457	515	99	0,29	6,79
70Te30Pb	355	463	489	-	108	0,30	7,90
60Te40Pb	365	475	512	-	110	0,30	11,15
50Te50Pb	349	500	515	-	151	0,43	6,48
30Te70Pb	338	401	451	-	63	0,18	9,31
20Te80Pb	342	470	492	-	128	0,37	8,23
10Te90Pb	332	389	401	430	57	0,17	2,06
100Pb	330	406	421	-	76	0,23	3,45

Fonte: Do autor.

Primeiramente ao fazer a análise dos valores da temperatura de transição vítrea T_g para as amostras, é visto que ocorreu uma variação do seu valor com incrementos na concentração de $\text{Pb(PO}_3)_2$. A figura 18 mostra a variação da T_g com a concentração de $\text{Pb(PO}_3)_2$.

Esta variação do valor de T_g pode estar ligada a um fator muito importante na Química de vidros que é a conectividade da rede vítrea. É visto que em altas concentrações de TeO_2 , o valor de T_g é mais baixo, indicando que a conectividade é mais baixa. Já em composições com concentrações intermediárias de TeO_2 e $\text{Pb(PO}_3)_2$ é visto que os valores de T_g são maiores quando comparados aos das amostras com elevadas concentrações de TeO_2 . Pode-se afirmar que a adição de $\text{Pb(PO}_3)_2$ causa um aumento de conectividade da rede vítrea, aumentando o valor de T_g. Finalmente em composições com altas concentrações de $\text{Pb(PO}_3)_2$ o valor de

T_g diminui, indicando que a conectividade da rede diminuiu com elevadas concentrações de Pb(PO₃)₂.

Juntamente com a T_g, os parâmetros de estabilidade vítrea variaram de forma similar, isto era de se esperar, pois a conectividade indicada pela T_g indica também como a estabilidade vítrea pode se comportar, onde, sistemas vítreos com conectividade mais alta são mais resistentes à cristalização (organização atômica), assim quando ocorre maior conectividade da rede covalente mais estável frente à cristalização é o vidro. Essa descrição do aumento de estabilidade térmica com aumento de conectividade é válida apenas para misturas de compostos formadores de vidros. Em caso contrário, a adição de intermediário de rede pode aumentar a conectividade, porém diminui a estabilidade térmica frente à cristalização, pois forma uma rede conectada com poliedros de alto número de coordenação, o que segundo as regras de Zachariasen prejudica a formação vítrea.

Para as outras temperaturas características, é visto que a variação da composição causa aparecimentos de diferentes picos exotérmicos característicos de cristalização. Diferentes composições apresentaram diferentes números de picos de cristalização, que podem ser relacionados com diferentes fases cristalinas. Este estudo está apresentado no item 6.

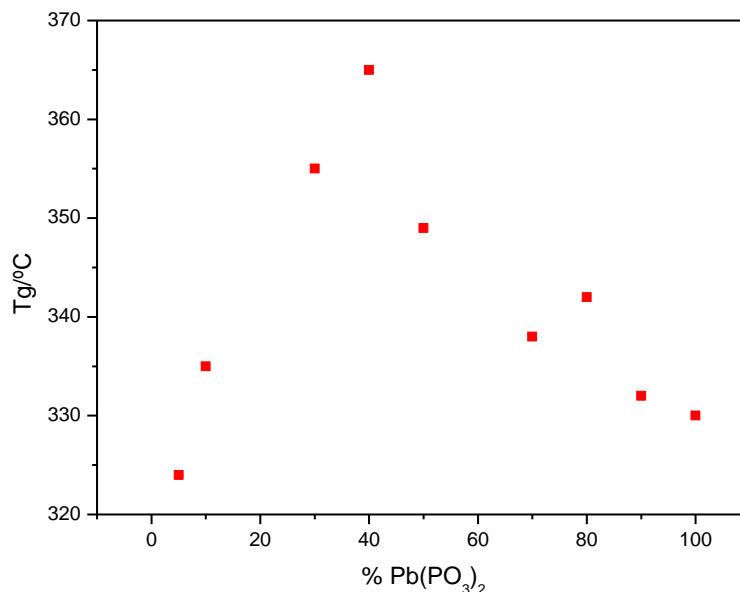


FIGURA 9 - Variação da Tg com a concentração de Pb(PO₃)₂.

Fonte: Do autor.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO₂-Pb(PO₃)₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho de todas as amostras do sistema vítreo binário TeO₂-Pb(PO₃)₂ estão apresentados na figura 19, a caracterização foi realizada segundo o item 3.2.3. Pela análise é possível prever informações sobre a evolução estrutural dos materiais vítreos de acordo com a sua composição. A investigação é feita pela análise das bandas presentes no espectro.

Primeiramente, a banda larga presente na região de 630 cm⁻¹, para vidros com alta concentração de TeO₂, é descrita na literatura como referente à vibração de espécies TeO₄. À medida que a concentração de Pb(PO₃)₂ é aumentada, é observado o aparecimento de uma banda em 760 cm⁻¹ referente a vibração de espécies TeO₃₊₁ e um ombro em aproximadamente 700 cm⁻¹, referente a vibração de espécies TeO₃, sugerindo assim uma variação estrutural dos poliedros de óxido de telúrio (conversão das espécies TeO₄ em TeO₃₊₁ e TeO₃) da rede de vítrea de TeO₂ com incrementos na concentração de Pb(PO₃)₂ (82-85).

Já, a banda larga presente em aproximadamente 530 cm⁻¹ é relativa à deformação de unidades PO₄ (86), cuja intensidade aumenta com incrementos na concentração de Pb(PO₃)₂. O mesmo ocorre para a banda presente na região de

950 a 900 cm^{-1} , a qual é referente ao estiramento assimétrico referente à vibração das ligações P-O-P. Mas a confirmação da incorporação de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ na rede vítrea de TeO_2 se dá pela análise da banda na região de 1230 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento assimétrico das ligação P=O do fragmento Q_2 , indicando a presença de cadeia lineares de metafosfato (87,88).

Analisando as bandas características de cada tipo de vibração, pode-se concluir que incrementos na concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, causam modificação da rede vítrea de TeO_2 , bandas relativas a vibrações de espécies como TeO_3 e bandas relativas a cadeias lineares de metafosfato começam a aparecer com altas concentrações de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

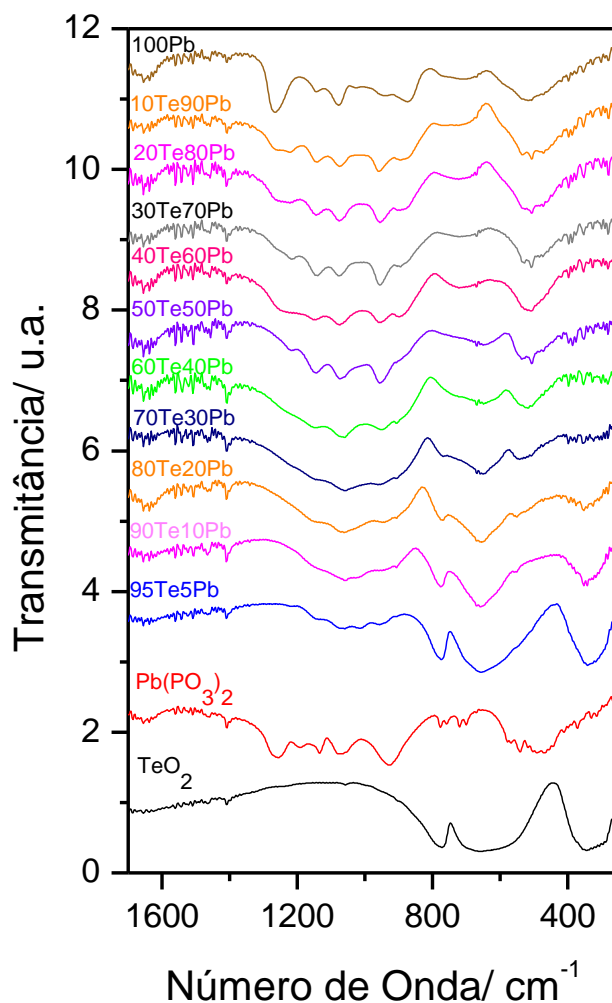


FIGURA 19 - Espectros de Infravermelho das amostras do sistema vítreo TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Fonte: Do autor.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman de todas as amostras do sistema vítreo binário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e de TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ cristalinos estão apresentados na figura 20, a caracterização foi realizada segundo o item 3.2.3. Pela análise das bandas Raman observadas, é possível obter informações sobre a evolução estrutural dos materiais vítreos de acordo com a sua composição. A investigação é realizada pela comparação de bandas com os respectivos precursores no estado cristalino e por dados obtidos na literatura.

Pode-se observar no espectro do TeO_2 cristalino a presença de duas bandas mais intensas à 645 e 391 cm^{-1} , relativas a estiramentos das ligações em espécies de TeO_4 (89). Como já citado, a estrutura do $\alpha\text{-TeO}_2$ é descrita pela presença de bpirâmides trigonais $[\text{TeO}_4]$ conectadas pelos vértices, e as bandas referentes a essa estrutura são justamente as duas bandas mais intensas do espectro.

Já no espectro para o $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ cristalino é notado a presença de três bandas mais intensas em aproximadamente 400, 677 e 1155 cm^{-1} . A banda presente em 400 cm^{-1} é referente a vibração do fragmento P-O-Pb (90), já a presente em 677 cm^{-1} é referente a vibração de estiramento simétrica da ligação P-O em P-O-P (91-94) e finalmente a banda em 1155 cm^{-1} é decorrente da vibração de estiramento simétrica de ligações P-O terminal (P=O e P-O⁻) em fragmento Q_2 tetraédrico de metafosfato (82).

Para a análise dos espectros Raman das amostras vítreas é preciso dividir os espectros em regiões específicas de número de onda. É visto na região de 470 cm^{-1} uma banda que provavelmente é referente a vibrações da espécie TeO_4 . Com a diminuição da concentração de TeO_2 nas amostras vítreas, nota-se uma diminuição da intensidade desta banda, que chega e não estar presente na amostra que não contém TeO_2 na sua composição. A princípio, esse comportamento sugere uma eventual conversão da espécie de TeO_4 em TeO_3 .

As amostras mais concentradas em TeO_2 apresentam uma banda intensa e larga centrada em 660 cm^{-1} , porém sua intensidade começa a diminuir com o aumento da concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Em altas concentrações de fosfato de chumbo, é notado o aparecimento de uma nova banda mais estreita nesta região. Este fato se deve a presença de duas bandas intensas relativas às vibrações de TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ cristalinos presentes em regiões próximas. Desta maneira, para concentrações maiores de TeO_2 , ocorre uma sobreposição destas duas bandas. Com aumento da concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, a banda relativa ao TeO_2 (estiramento assimétrico das ligações Te-O-Te e estiramento simétrico da espécie TeO_4) começa a perder intensidade e a referente ao $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (vibração de estiramento simétrica do fragmento P-O-P) começa a aparecer e ganhar intensidade. Junto com este efeito de variação de concentração ocorre um aparecimento de uma banda centrada em aproximadamente 770 cm^{-1} . Esta banda é referente a vibrações de estiramento da ligação Te-O- (terminal) na espécie TeO_3 . Este tipo de estrutura do TeO_2 aparece

devido a conversão da espécie TeO_4 em TeO_3 pela adição de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (95-96). Novamente é sugerida uma modificação da rede de TeO_2 com adição de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Finalmente na região de 900 a 1200 cm^{-1} é observado o aparecimento de bandas largas referentes a vibrações de fragmentos provenientes de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, a intensidade dessas bandas aumentaram para as amostras vítreas com maiores concentrações deste precursor. As bandas posicionadas em aproximadamente 1155 e 1200 cm^{-1} são relacionadas a vibrações de estiramento simétrica e assimétrica dos das ligações $\text{P}=\text{O}$ e $\text{P}-\text{O}^-$ em tetraedros de Q_2 de metafosfato, respectivamente, e em 1054 cm^{-1} foi observada, para altas concentrações de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ uma banda relativa ao estiramento simétrico de ligações $\text{P}-\text{O}$ em Q_1 de pirofosfato (97). Pode-se observar ainda que a posição da banda centrada em 1155 cm^{-1} que é atribuída aos grupos Q^2 desloca para número de onda menor com aumento da concentração em TeO_2 , sugerindo uma mudança local ao redor dos tetraedros Q^2 e maior massa reduzida do sistema. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de ligações $\text{P}-\text{O}-\text{Te}$ formando tetraedros Q^2 modificados possuindo uma ou duas ligações $\text{P}-\text{O}-\text{Te}$ (denominados $\text{Q}^2_{1\text{Te}}$ e $\text{Q}^2_{2\text{Te}}$). A formação de tais estruturas covalentes está de acordo com um aumento de conectividade da rede vítrea.

Pode-se concluir que à medida que é aumentada a concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ nas amostras vítreas, é notado a presença de bandas relativas a modificação da rede de TeO_2 com formação de ligações $\text{P}-\text{O}-\text{Te}$ e formação de cadeias lineares de metafosfato formando uma rede covalente mista. Esses resultados sugerem a incorporação do formador vítreo $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ na rede do outro formador vítreo TeO_2 .

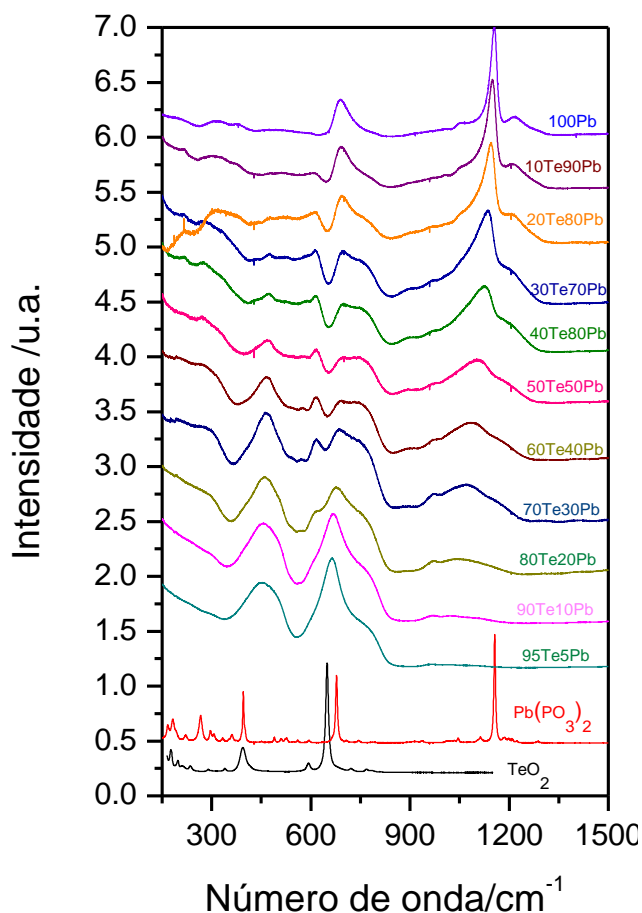


FIGURA 20 - Espectros de Espalhamento Raman das amostras do sistema vítreo TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Fonte: Do autor.

5.7 FASES CRISTALIZADAS

Com o objetivo de investigar estruturalmente o efeito da adição de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, algumas amostras deste sistema foram totalmente cristalizadas e as fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X. Na figura 21, estão apresentados os difratogramas das amostras cristalizadas com indicação da respectiva fase cristalina identificada pela base de dados ICSD.

Foi observado que em altas concentrações (vidros 95Te5Pb e 90Te10Pb) de TeO_2 , ocorreu a precipitação da fase alfa TeO_2 , já para as amostras 70Te30Pb e 50Te50Pb a fase precipitada foi a $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pirofosfato de chumbo), para a amostra cristalizada 30Te70Pb a fase foi $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ (metafosfato de cadeia menor) e

finalmente para a amostra 10Te90Pb a fase foi a $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (metafosfato com cadeia longa).

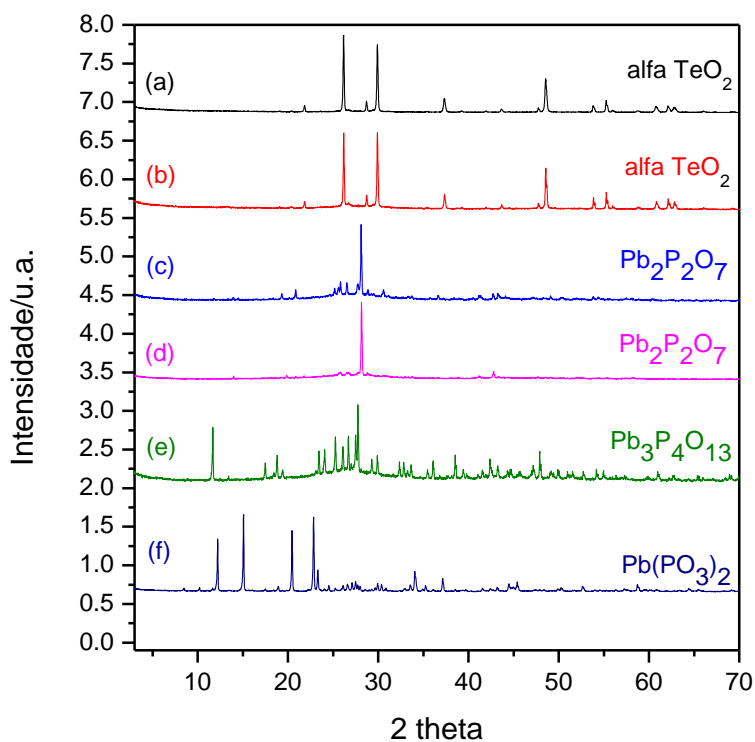


FIGURA 21 - Difractogramas de raios X das amostras cristalizadas com atribuições das fases cristalinas.

- (a) 95Te5Pb (Fase cristalina ICSD: 42135)
- (b) 90Te10Pb (Fase cristalina ICSD: 42135)
- (c) 70Te30Pb (Fase cristalina ICSD: 43469)
- (d) 50Te50Pb (Fase cristalina ICSD: 43469)
- (e) 30Te70Pb (Fase cristalina ICSD: 13281)
- (f) 10Te90Pb (Fase cristalina ICSD: 43335)

Fonte: Do autor.

A figura 22 mostra o arranjo atômico das fases cristalinas precipitadas nas amostras.

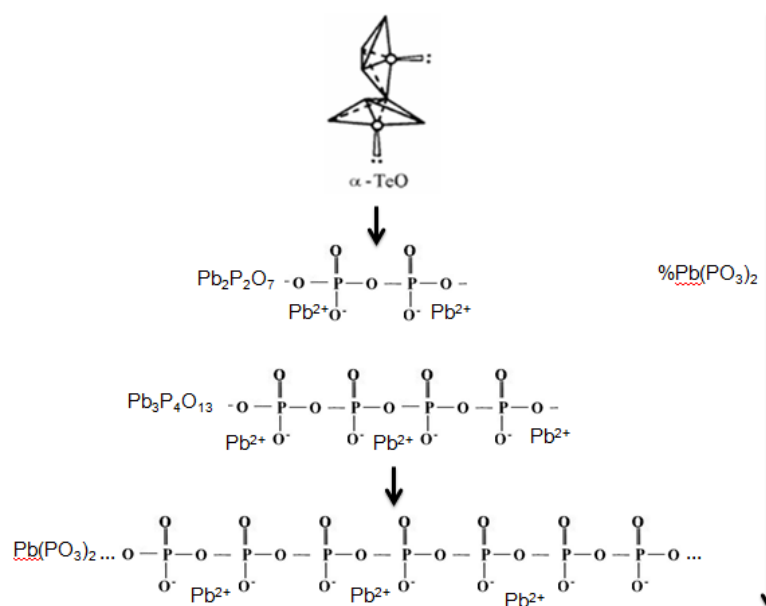


FIGURA 22 - Representação tridimensional das fases cristalinas precipitadas.

Fonte: Do autor.

Esse estudo de cristalização e identificação das principais fases que precipitam na matriz vítrea permite inferir as principais unidades estruturais básicas presentes no vidro, as quais são geralmente precursoras da fase cristalina a ser precipitada. Para as amostras com alta concentração de TeO_2 (95% e 90%), a precipitação preferencial do $\alpha\text{-TeO}_2$ sugere que a estrutura do vidro precursor é dominada por unidades TeO_4 ligadas pelos vértices. As amostras cristalizadas contendo entre 70% e 50% de TeO_2 apresentam a fase pirofosfato de chumbo $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sugerindo a presença no vidro precursor de unidades pirofosfato Q^1 , eventualmente ligadas às unidades TeO_n . As amostras com alta concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ apresentam, após cristalização, fases de metafosfato de chumbo de cadeias curtas ($\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$) e longas ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$), sugerindo uma rede vítrea dominada pela presença de cadeias lineares de metafosfato curtas e longas dependendo da concentração relativa de TeO_2 . Esse resultado sugere novamente que as unidades TeO_n são inseridas nas cadeias de metafosfato formando cadeias covalentes mistas com ligações P-O-Te. No processo de cristalização, deve ocorrer uma separação de fase entre o fosfato de chumbo e o óxido de telúrio resultando na obtenção de fosfato de chumbo com tamanhos de cadeias inversamente proporcionais à concentração de TeO_2 .

5.8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO DE ^{31}P

Os resultados obtidos por RMN do ^{31}P no estado sólido estão apresentados na Figura 23. Na amostra pura de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, os sinais centrados -2,5ppm e -1ppm são característicos da presença de unidades Q^2 e Q^1 de cadeias lineares de metafosfatos. Com incorporação de TeO_2 na matriz fosfato, ocorre um alargamento dos picos assim como deslocamento do sinal Q^2 para valores de deslocamento químico mais positivo. Esse comportamento está de acordo com a hipótese de formação progressiva de $\text{Q}^2_{1\text{Te}}$ e $\text{Q}^2_{2\text{Te}}$. Com teores de TeO_2 maiores que 30%, observa-se um sinal largo, possivelmente referentes a vários sinais individuais. A semelhança de eletronegatividade do P e Te torna difícil determinar com precisão o número de sítios de fósforo distintos. De fato, o aumento da Tg até 60% de TeO_2 sugere um aumento de conectividade da rede vítrea, que poderia se dar através da formação de unidades Q^3 , $\text{Q}^3_{1\text{Te}}$, $\text{Q}^3_{2\text{Te}}$ e $\text{Q}^3_{3\text{Te}}$. Entretanto, medidas adicionais de RMN do ^{31}P com maior resolução assim como tentativas de medidas de RMN do ^{125}Te estão sendo realizadas para determinar com maior segurança a evolução estrutural ao redor dos átomos de fósforo e telúrio.

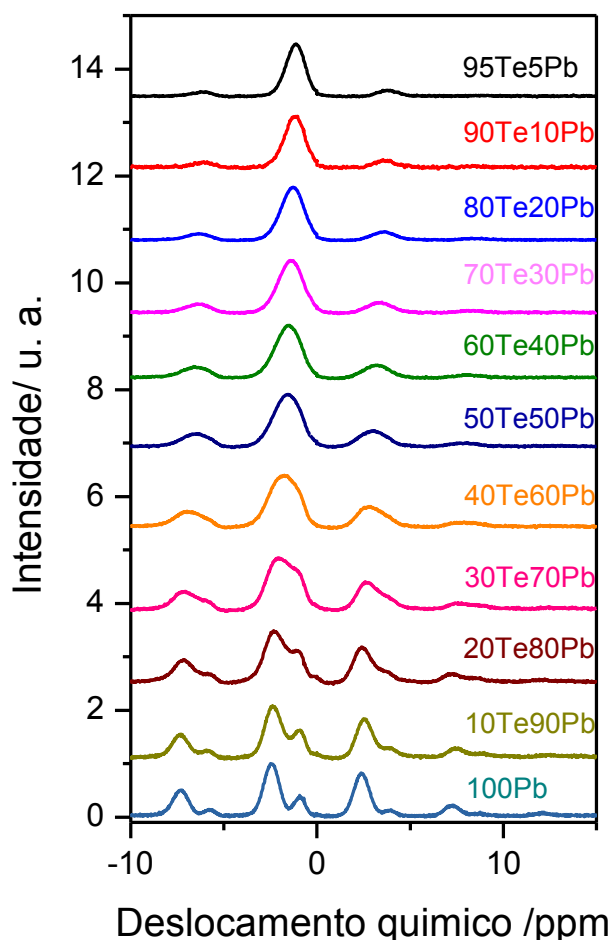


FIGURA 23 - Espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{31}P das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Fonte: Do autor.

5.9 DISCUSSÃO ESTRUTURAL SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$

Com base na análise dos espectros de infravermelho, espalhamento Raman, espectros RMN do ^{31}P e a identificação das fases cristalinas precipitadas nos materiais vítreos do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ é possível sugerir um modelo de evolução estrutural deste sistema vítreo com a variação de composição.

Os espectros de infravermelho e espalhamento Raman sugerem que a incorporação progressiva de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ na matriz de TeO_2 vítreo resulta na formação de unidades piramidais trigonais de TeO_3 . Esse fato indica que a conversão de TeO_4 em TeO_3 fornece um oxigênio em excesso para a rede de metafosfato. Esse oxigênio poderia, portanto, converter unidades de metafosfato possuindo 2 oxigênios

terminais e dois oxigênios de ponte em unidades pirofosfato, possuindo 3 oxigênios terminais e um oxigênio de ponte, conforme o esquema representado pela figura 24:

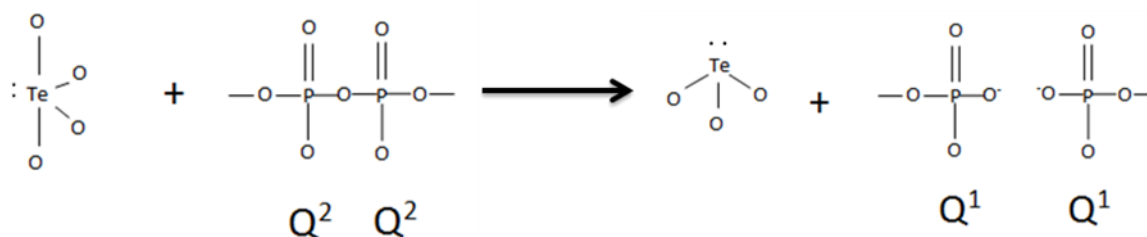


FIGURA 10 - Representação esquemática do rearranjo estrutural da conversão de TeO_4 em TeO_3 .

Fonte: Do autor.

Este esquema mostra o que ocorre na reação $\text{TeO}_4 + 2 \text{PO}_2\text{O}_{2/2} \rightarrow \text{TeO}_3 + 2 \text{PO}_3\text{O}_{1/2}$. Pode-se observar nessa equação a constância do número de oxigênios envolvidos. Segundo esse modelo de evolução estrutural, uma unidade TeO_4 converte dois tetraedros de metafosfato (Q^2 ou $\text{PO}_2\text{O}_{2/2}$) em dois tetraedros de pirofosfato (Q^1 ou $\text{PO}_3\text{O}_{1/2}$). Desta maneira, a quantidade relativa de TeO_4 e TeO_3 na matriz vítrea dependerá da quantidade de metafosfato de chumbo adicionado considerando que todos os tetraedros Q^2 sejam convertidos em Q^1 , caso haja quantidade suficiente de unidades TeO_4 . A partir deste modelo, foi utilizado a composição molar de cada amostra para determinar quais seriam as proporções de TeO_4 , TeO_3 , tetraedros de pirofosfato e tetraedros de metafosfato nos materiais vítreos, considerando essa razão de conversão de um TeO_4 convertendo dois tetraedros metafosfato. Os dados estão apresentados na tabela 3.

TABELA 3

Relação entre a composição e unidades estruturais presentes nos vidros do sistema $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$

(Continua)

Composição	Razão molar Te/P	Quantidade relativa de cada unidade estrutural
$90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	90/20 ou 9/2	8 unidades TeO_4 (73% das unidades.) 1 unidade TeO_3 (9% das unidades.) 2 unidades Q^1 (18% das unidades.) 0 unidades Q^2 (0% das unidades.)

Composição	Razão molar Te/P	Quantidade relativa de cada unidade estrutural
80TeO ₂ -20Pb(PO ₃) ₂	80/40 ou 4/2	3 unidades TeO ₄ (50% das unidad.) 1 unidade TeO ₃ (17% das unidad.) 2 unidades Q ¹ (33% das unidad.) 0 unidades Q ² (0 % das unidad.)
70TeO ₂ -30Pb(PO ₃) ₂	70/60 ou 7/6	4 unidades TeO ₄ (31% das unidad.) 3 unidade TeO ₃ (23% das unidad.) 6 unidades Q ¹ (46% das unidad.) 0 unidades Q ² (0 % das unidad.)
60TeO ₂ -40Pb(PO ₃) ₂	60/80 ou ¾	1 unidades TeO ₄ (14% das unidad.) 2 unidades TeO ₃ (29% das unidad.) 4 unidades Q ¹ (57% das unidad.) 0 unidades Q ² (0 % das unidad.)
50TeO ₂ -50Pb(PO ₃) ₂	50/100 ou ½	0 unidades TeO ₄ (0% das unidad.) 1 unidade TeO ₃ (33% das unidad.) 2 unidades Q ¹ (67% das unidad.) 0 unidades Q ² (0 % das unidad.)
40TeO ₂ -60Pb(PO ₃) ₂	40/120 ou 1/3	0 unidades TeO ₄ (0% das unidad.) 1 unidade TeO ₃ (25% das unidad.) 2 unidades Q ¹ (50% das unidad.) 1 unidades Q ² (25% das unidad.)
30TeO ₂ -70Pb(PO ₃) ₂	30/140 ou 3/14	0 unidades TeO ₄ (0% das unidad.) 3 unidades TeO ₃ (18% das unidad.) 6 unidades Q ¹ (35% das unidad.) 8 unidades Q ² (47% das unidad.)
20TeO ₂ -80Pb(PO ₃) ₂	20/160 ou 1/8	0 unidades TeO ₄ (0 % das unidad.) 1 unidade TeO ₃ (11% das unidad.) 2 unidades Q ¹ (22% das unidad.) 6 unidades Q ² (67% das unidad.)
10TeO ₂ -90Pb(PO ₃) ₂	10/180 ou 1/18	0 unidades TeO ₄ (0 % das unidad.)

Composição	Razão molar Te/P	Quantidade relativa de cada unidade estrutural
		1 unidade TeO_3 (5% das unidad.)
		2 unidades Q^1 (11% das unidad.)
		16 unidades Q^2 (84% das unidad.)

Fonte: Do Autor.

As figuras 25, 26, 27 e 28 mostram o comportamento da quantidade das unidades TeO_4 , TeO_3 , Q^1 e Q^2 , com a quantidade de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, respectivamente.

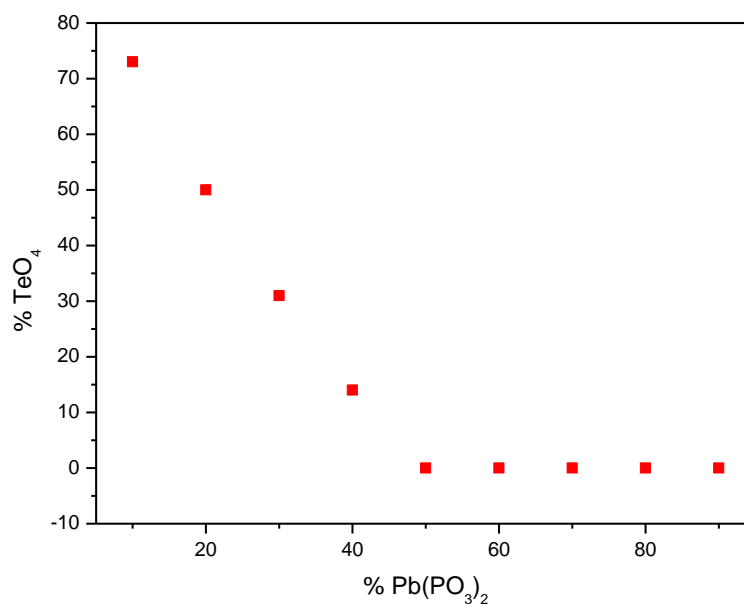


FIGURA 25 - Comportamento da quantidade da espécie TeO_4 em função da concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ nas amostras vítreas.

Fonte: Do autor.

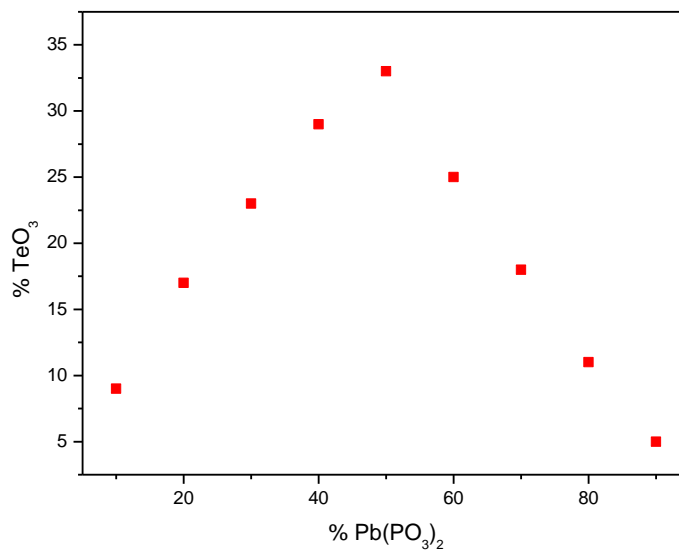


FIGURA 26 - Comportamento da quantidade da espécie TeO₃ em função da concentração de Pb(PO₃)₂ nas amostras vítreas.

Fonte: Do autor.

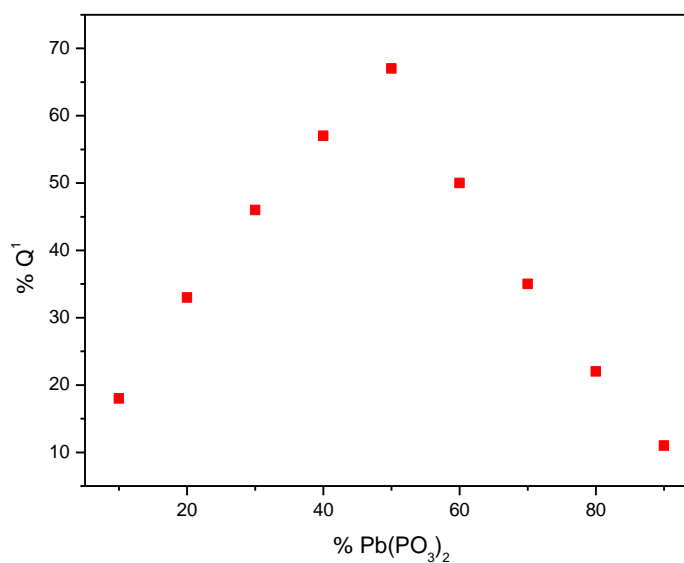


FIGURA 27 - Comportamento da quantidade de Q¹ em função da concentração de Pb(PO₃)₂ nas amostras vítreas.

Fonte: Do autor.

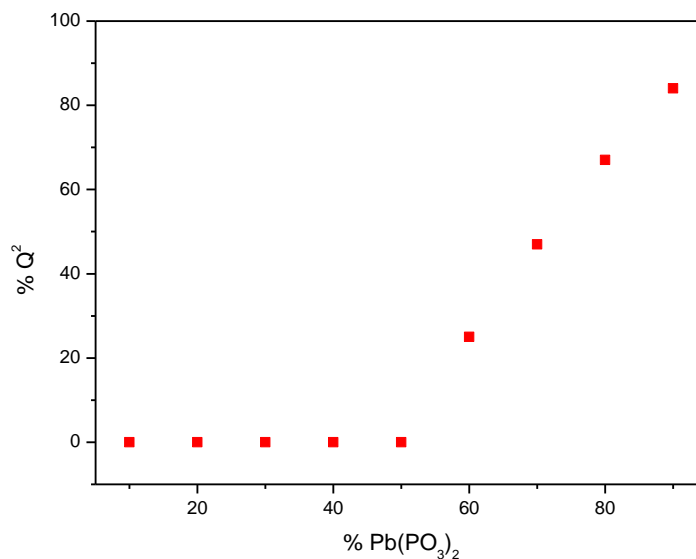


FIGURA 28 - Comportamento da quantidade de Q² em função da concentração de Pb(PO₃)₂ nas amostras vítreas.

Fonte: Do autor.

Para efetuar a análise destes resultados é preciso dividir a discussão em 3 faixas de composição dos materiais vítreos.

1) 90% até 60% de TeO₂:

As unidades TeO₄ se encontram em excesso em relação aos tetraedros Q² (considerando novamente o fator de conversão de 1Te para 2P). Portanto, uma parte dos TeO₄ são utilizados para conversão de todas as unidades Q² em Q¹ formando TeO₃, e o excesso continua na formação de bipirâmides trigonais TeO₄. As unidades TeO₄ e TeO₃ formam ligações de ponte com as unidades pirofosfato formando uma rede covalente mista de formadores vítreos com ligações Te-O-P e maior conectividade da rede vítrea. Esse modelo justifica o aumento do valor de transição vítrea nessa faixa de composição. Os dados obtidos pela cristalização dos vidros também confirmam esse modelo, já que a fase paratelerito formada por unidades TeO₄ é identificada em altas concentrações de TeO₂ e a fase pirofosfato de chumbo Pb₂P₂O₇ é identificada para a amostra 70%TeO₂-30%Pb(PO₃)₂.

2) 50%TeO₂:

Nesta composição, tem-se uma relação exata de 1 átomo de Te por 2 átomos de P. Portanto, todo o fosfato é "consumido" para formação de pirofosfato, assim como todas as unidades TeO₄ são utilizadas e convertidas em TeO₃. Nessa composição particular, temos apenas unidades TeO₃ conectadas às unidades pirofosfato Q¹, justificando uma menor conectividade da rede e menor valor de temperatura de transição vítrea. Essa composição cristalizada apresenta apenas a fase pirofosfato de chumbo Pb₂P₂O₇, comprovando a presença das unidades Q¹ na matriz vítrea.

3) 40% até 10% de TeO₂:

Nesta faixa de composição, há um excesso de unidades fosfato em relação aos TeO₄ disponíveis. Portanto, uma parte dos tetraedros Q² é consumida para a conversão de todos TeO₄ em TeO₃, mas os Q² "em excesso" formam progressivamente cadeias lineares de metafosfato na rede vítrea. Sugere-se ainda que as unidades TeO₃ se conectam aos Q¹ e Q² formados através de ligações Te-O-P. Esse modelo é confirmado pela análise das fases cristalizadas com identificação do metafosfato de cadeia curta Pb₃P₄O₁₃ na amostra 30TeO₂-70Pb(PO₃)₂ e metafosfato de cadeia longa Pb(PO₃)₂ na composição 10TeO₂-90Pb(PO₃)₂. Nessa faixa de composição, sugere-se que a ausência de TeO₄ assim como a formação de cadeias lineares de metafosfato diminuem a conectividade da rede, favorecendo uma diminuição do valor de transição vítrea.

5.10 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos pelas caracterizações por difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia infravermelho, Raman e RMN do ³¹P possibilitaram as seguintes conclusões:

- O estado vítreo primeiramente foi confirmado por difração de raios X, a confirmação se deu pela presença do halo característico nos difratogramas de todas as amostras vítreas do sistema estudado.
- Por calorimetria exploratória diferencial foi possível confirmar o estado vítreo e também foi visto que incrementos na concentração do precursor Pb(PO₃)₂

causam uma alteração no valor da temperatura de transição vítrea e nas outras temperaturas características. Incrementos na concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ causam uma variação na estabilidade vítrea frente a cristalização.

- Pelas espectroscopias na região do infravermelho, Raman e RMN do ^{31}P foi possível estimar a evolução estrutural do sistema vítreo com a variação de composição. No sentido de aumento da proporção do precursor $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ foi observado o aparecimento de bandas relativas a conversão da espécie TeO_4 em TeO_3 , muitas bandas que apareceram no espectro de várias composições indicaram a mudança de vizinhança dos átomos com a variação da composição.

- As fases cristalizadas nas amostras em bulk forneceram informações importantes sobre a evolução estrutural, onde vidros com altas concentrações de TeO_2 precipitam fases cristalinas a TeO_2 (como alfa TeO_2), e vidros com aumento gradativo de concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, as fases precipitadas possuem tamanho de cadeia de fosfato de tamanho variável proporcional a concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

- Pela análise de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido pode-se ver a mudança de unidades estruturais presentes na rede vítrea com a variação de composição, a atribuição e quantificação destas unidades estruturais relativas ao átomo de fósforo não foi realizada pela falta de resolução dos espectros obtidos, assim será necessária a realização de medidas em um equipamento com maior resolução.

- O modelo estrutural proposto é eficiente para a explicação da variação da temperatura de transição vítrea nas amostras de diversas composições. A conversão de TeO_4 em TeO_3 causada pela adição de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ altera a conectividade da rede vítrea de fosfato de telúrio.

O modelo estrutural proposto deve ser refinado com novas medidas estruturais através de RMN do ^{31}P com alta resolução, RMN do ^{125}Te para determinação da concentração relativa das espécies TeO_4 e TeO_3 assim como medidas de absorção de raios X nas bordas do Te e Pb.

6 ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$

Este item envolve a terceira etapa experimental, estão apresentados fundamentos teóricos para cristalização em vidros e a discussão dos resultados obtidos do estudo de cristalização realizado para o sistema vítreo binário $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$.

6.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS: CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS (98-103)

A nucleação é o mecanismo inicial do processo de cristalização. Ela ocorre quando pequenas porções da matéria começam a se organizar em uma estrutura periódica, essa etapa depende da densidade dos átomos, difusão desses átomos no meio e probabilidade termodinâmica do rearranjo atômico acontecer. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea, onde essa classificação se dá pelo modo como a nucleação foi induzida. Na nucleação homogênea, a formação dos núcleos pode ser causada por tratamentos térmicos ou imperfeições na estrutura, ou seja, nenhum reagente é introduzido na matriz amorfa (vítreo) para induzir a cristalização. Na cristalização heterogênea, a formação dos núcleos é induzida pela presença de um íon ou metal, que induz a cristalização ao redor deste “corpo estranho” presente na matriz amorfa.

Já o crescimento de cristais ocorre após a nucleação, dependendo da difusão do meio. Existem curvas de velocidade de crescimento e nucleação de cristais, elas demonstram como esses dois processos ocorrem em determinadas matrizes vítreas, essas curvas tem aspectos diferentes para bons e maus formadores vítreos, isso é demonstrado na figura 29a e 29b, respectivamente.

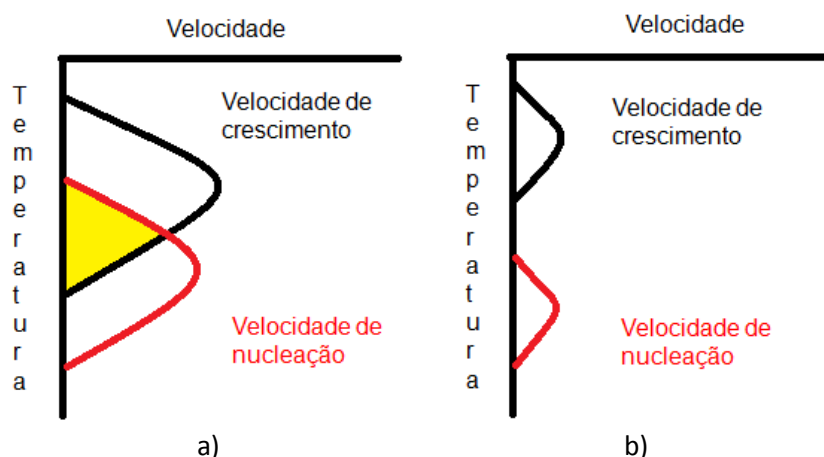


FIGURA 29 - Curvas de velocidade para nucleação e crescimento de cristais.
 (a) Mau formador vítreo.
 (b) Bom formador vítreo.

Fonte: Do autor.

Ao fazer a análise da figura 29a, pode-se ver que os fenômenos de nucleação e crescimento ocorrem em uma grande velocidade em uma grande faixa de temperatura (eixo y). É visto também que não existe uma região em que ocorre a separação destes dois fenômenos, ou seja, na região da curva colorida, existe grande possibilidade a ocorrência da formação de cristais, assim é possível concluir que esta curva se aplica a um mau formador vítreo, pois a tendência maior é a cristalização (devido às altas velocidades) e não a vitrificação.

O inverso é mostrado na figura 29b, onde os fenômenos ocorrem com uma baixa velocidade e em temperaturas relativamente distantes, assim é possível controlar os processos de nucleação e crescimento de cristais com mais propriedade, pode-se relacionar esta curva a um bom formador vítreo, pois os fenômenos são lentos e controláveis.

Vale ressaltar que estas curvas são simples quando a composição do vidro é simples, isso porque, em composições simples as fases cristalinas são menos complexas e menos numerosas. Já em composições mais complexas, as curvas são mais complicadas, pois existe maior número de fases cristalinas possíveis, assim pode existir uma curva de crescimento e nucleação para cada fase cristalina.

Para estudar como ocorre a cristalização em vidros, é preciso saber em que temperatura as fases cristalinas são formadas em um vidro específico. Esta informação é dada por uma curva DSC (demonstrado na figura 6), é possível

também prever qualitativamente o número de fases cristalinas que podem ser formadas, isso é feito pela análise do formato do pico de cristalização dado pelo termograma, onde se este pico for mais largo, é possível a presença de mais de uma fase, já se ele for estreito provavelmente será possível cristalizar somente uma fase cristalina.

Um fator influente na intensidade dos picos em um termograma de DSC é o tamanho de partícula da amostra a ser analisada. É possível notar que dependendo do tamanho a intensidade pode variar. Com base neste fato, é possível prever qualitativamente qual o processo de cristalização envolvido: cristalização em superfície (ocorre na superfície da amostra) ou cristalização em volume (ocorre no interior da amostra).

Quando o pico de cristalização de uma amostra com um tamanho de partícula menor é mais intenso do que a de um tamanho de partícula maior, pode-se falar que a cristalização se dá por superfície, pois os núcleos estão na superfície da amostra, assim a cristalização é beneficiada. Já quando o pico de cristalização de uma amostra com um tamanho de partícula menor é menos intenso do que a de um tamanho de partícula maior pode-se falar que a cristalização se dá por volume, pois ela não depende da superfície de contato da amostra com o compartimento onde é realizada a análise, isto porque os núcleos de cristalização estão internos.

Com o equipamento de análise térmica é possível prever o comportamento da cristalização de vidros com o tempo, isto é feito pela montagem das curvas TTT (tempo, temperatura e transformação), neste caso a transformação é a cristalização. A figura 30 mostra uma curva TTT para um mau e bom formador vítreo.

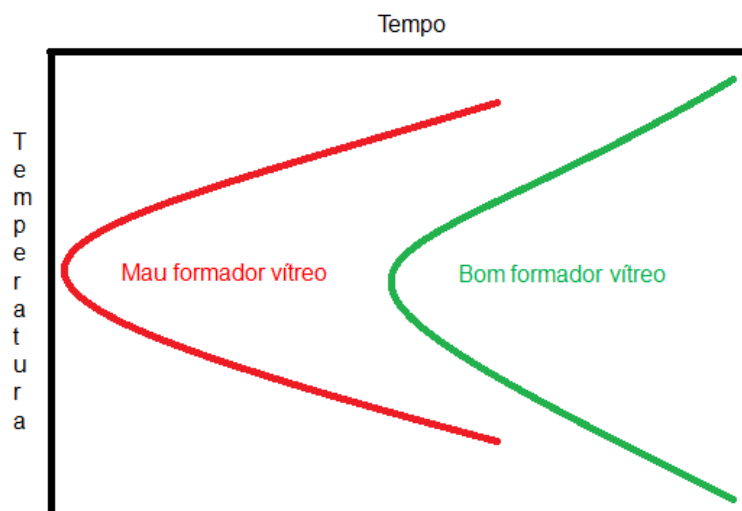


FIGURA 30 - Curva de tempo, temperatura e transformação para mau e bom formador vítreo.

Fonte: Do autor.

Nota-se na figura 30, um bom formador vítreo requer maior tempo para cristalizar (mais a direita do eixo x), já um mau formador vítreo cristaliza em um tempo menor. Essa curva é útil, pois ela fornece informação como tempo e temperatura de cristalização.

Uma abordagem mais elaborada do estudo de cristalização em vidros é feita pelos métodos Isotermo e Kissinger. Eles serão tratados separadamente para facilitar a compreensão:

Método Isotermo

É baseado no aquecimento programado da amostra até uma temperatura desejada, a amostra é tratada termicamente nesta temperatura por um tempo até que ocorra a total cristalização, gerando um termograma de DSC como mostrado na figura 31.

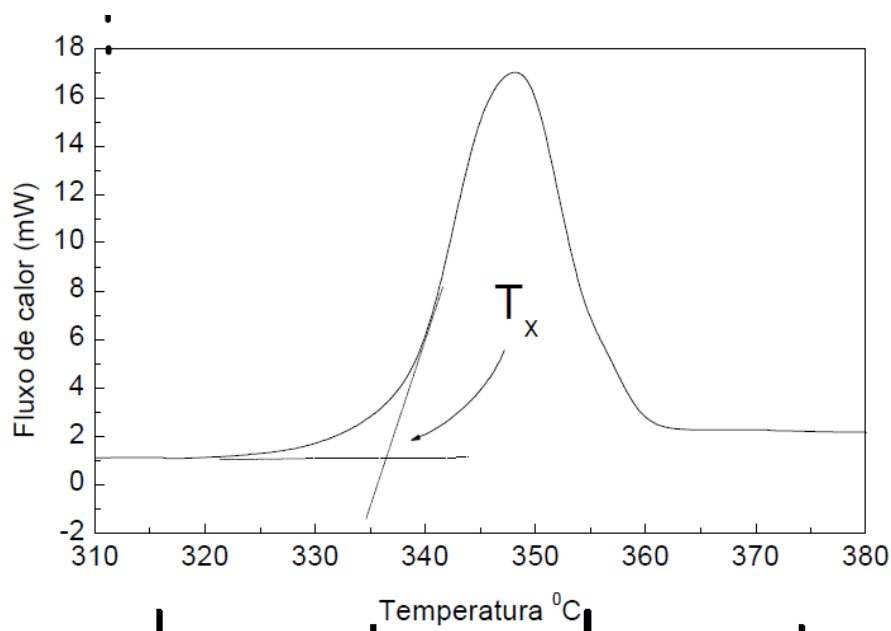


FIGURA 11 - Termograma de DSC para a cristalização de uma amostra vítrea.

Fonte: JUNIOR, 2005, p. 24.

Através deste método pode-se chegar à temperatura e tempo de cristalização, isto com o auxílio da equação de Avrami, que relaciona a fração do material cristalizado $x(t)$ no tempo t com a constante de cristalização, K , do seguinte modo:

$$X(t) = 1 - e^{-Kt^n}$$

Onde, n é o expoente de Avrami que descreve o mecanismo de cristalização e fornece informação qualitativa sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento de cristais, energia de ativação da cristalização, geometria do núcleo de cristalização e grau de cristalinidade (porcentagem da amostra cristalizada).

Método de Kissinger

Utilizando dados de curvas realizadas a diferentes razões de aquecimento, pode-se chegar aos valores de energia de ativação de cristalização e mecanismos de cristalização por operações matemáticas.

Outra técnica importante no estudo de cristalização em vidros é a difração de raios X que permite a identificação das fases cristalinas. Em laboratório, esse procedimento é realizado pela cristalização da amostra vítrea em temperaturas acima de T_c (temperatura de cristalização).

O estudo dos processos de cristalização em vidros é importante para a fabricação de vitrocerâmicas transparentes para aplicações tecnológicas. O ideal para obtenção de vitrocerâmicas transparentes é que os cristais sejam de tamanho pequeno (ordem de nm) e o mecanismo de cristalização seja em volume. Podem ainda ser utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão para a investigação de tamanho e morfologia dos cristais nas matrizes vítreas.

6.2 METODOLOGIA: ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO

Primeiramente, as curvas DSC foram utilizadas para determinar as temperaturas características das amostras vítreas. Em seguida, tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de cristalização e as fases cristalinas obtidas foram identificadas por difração de raios X. O difratômetro de raios X utilizado encontra-se no Campus de Alfenas da UNIFAL-MG (Rigaku Ultima IV).

6.3 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

A identificação das fases cristalinas foi feita pela comparação dos difratogramas obtidos com difratogramas de fases cristalinas presentes em banco de dados específicos. O banco de dados utilizado para tal comparação foi Inorganic Crystal Structure Database.

6.4 CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$

Neste item estão apresentados os resultados do estudo de cristalização das amostras do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$.

6.4.1 Amostra de composição 95% TeO_2 -5% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

A figura 32 apresenta a curva DSC da amostra em pó e em bulk do vidro 95Te5Pb, nota-se a presença de dois picos exotérmicos de cristalização na amostra em pó e um na amostra em bulk. Assim para investigar as fases cristalinas

referentes a cada um destes picos, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 410°C por 5 minutos (pico1).

- Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 515°C por 2 horas (pico 2).

- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 600°C por 20 minutos (acima do pico 3).

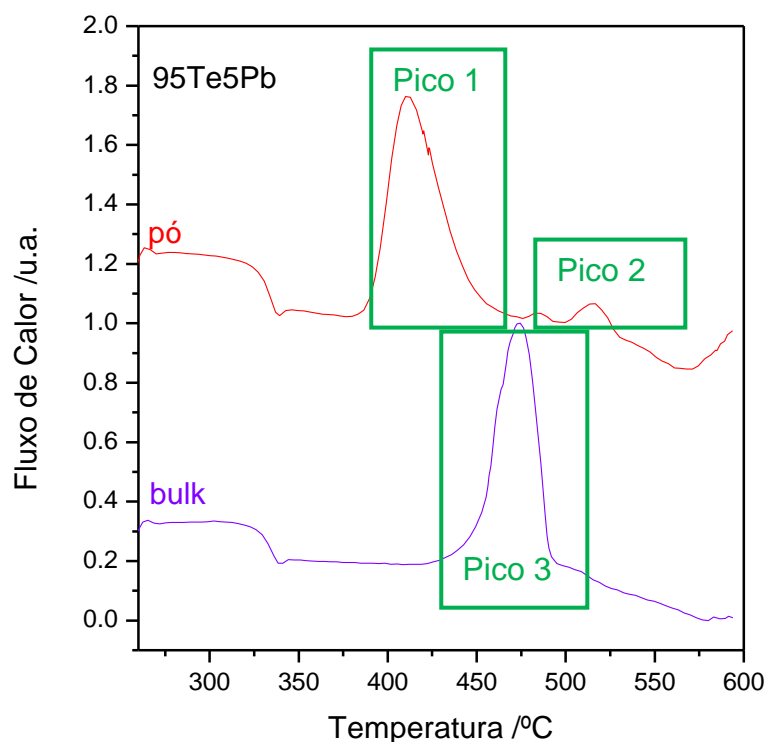


FIGURA 32 - Curva DSC da amostra 95Te5Pb vítrea na forma de bulk e pó.

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 33. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- A fase cristalina referente ao pico 1 é provavelmente a gama TeO_2 (ICSD: 52795), onde o sistema cristalino é ortorrômbico.

- A fase cristalina referente ao pico 2 é provavelmente a alfa TeO_2 (ICSD: 421365), onde o sistema cristalino é monoclinico.

A partir destas evidências é possível afirmar que na amostra na forma de pó é possível controlar a cristalização de certa fase, controlando-se a temperatura de tratamento térmico, onde um aumento na temperatura de tratamento causa uma variação no sistema cristalino da respectiva fase. O segundo pico foi portanto atribuído à mudança de fase cristalina de γ -TeO₂ para α -TeO₂ e não a um segundo evento de cristalização.

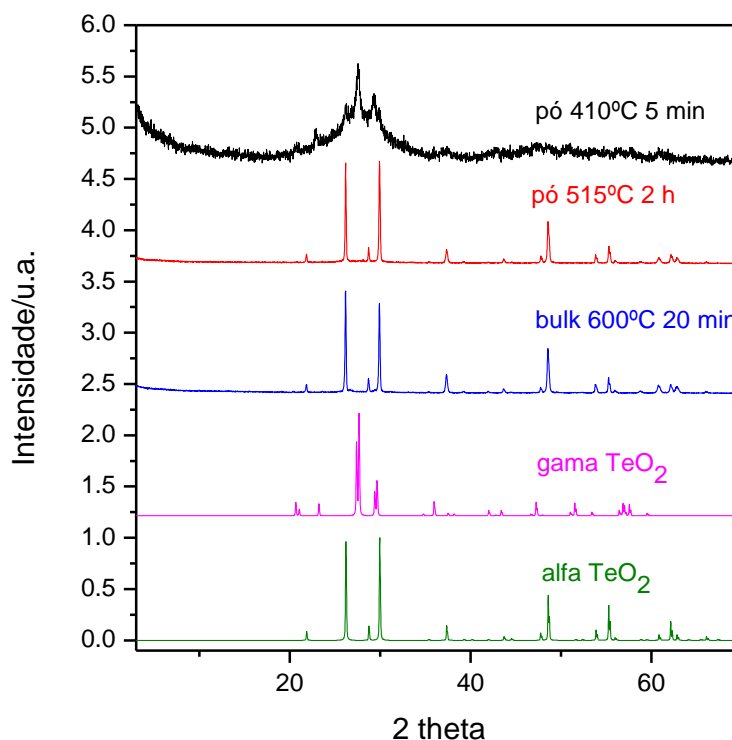


FIGURA 33 - Difractogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 95Te5Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas alfa e gama TeO₂.

Fonte: Do autor.

Já em relação à amostra em bulk, cujo tratamento térmico foi realizado em temperatura acima dos dois picos de cristalização, ocorreu a precipitação da fase alfa TeO₂.

A transição de fase cristalina de γ -TeO₂ para α -TeO₂ em vitrocerâmicas teluritos não foi reportada na literatura e deve ser investigada com maior atenção, visto que essa propriedade do material pode permitir algumas caracterizações e aplicações específicas. Por exemplo, pretende-se estudar a eficiência de luminescência de terras raras nestas vitrocerâmicas com possível observação de bandas de luminescência mais largas em sistemas cristalinos mais distorcidos (α -

TeO₂) e bandas mais estreitas e intensas em sistemas mais simétricos (γ -TeO₂). Podem ainda ser investigadas as propriedades não-lineares das vitrocerâmicas em função do tipo de fase cristalina precipitada que devem possuir polarizabilidade distinta.

6.4.2 Amostra de composição 90%TeO₂-10%Pb(PO₃)₂

A figura 34 apresenta curva DSC da amostra em pó e em bulk do vidro 90Te10Pb. Nota-se a presença de dois picos exotérmicos de cristalização para a amostra em pó e um para a amostra em bulk, estes picos estão denominados na figura como a, b e c, respectivamente.

Assim para investigar as fases cristalinas que eram referentes a cada um destes picos, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 515°C por 2 horas (pico b).

- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 600°C por 30 minutos (acima do pico c).

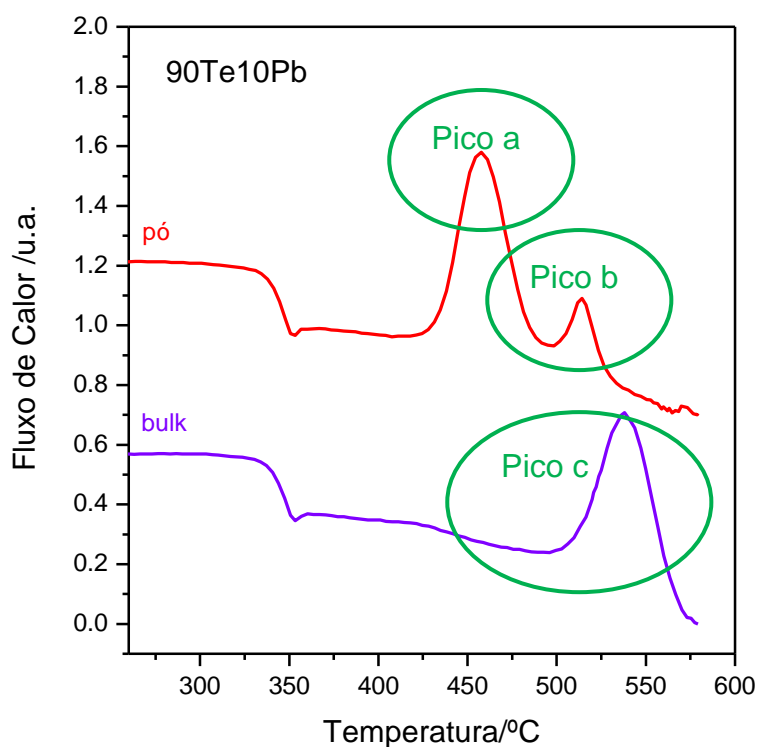


FIGURA 34 - Curva DSC da amostra 90Te10Pb vítrea na forma de bulk e pó.

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 35. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- A fase cristalina referente ao pico a é provavelmente a gama TeO_2 (ICSD: 52795), onde o sistema cristalino é ortorrômbico, tal afirmação foi feita por comparação ao resultado obtido para a amostra 95Te5Pb.

- A fase cristalina referente ao pico b e c é provavelmente a alfa TeO_2 (ICSD: 421365), onde o sistema cristalino é monoclinico.

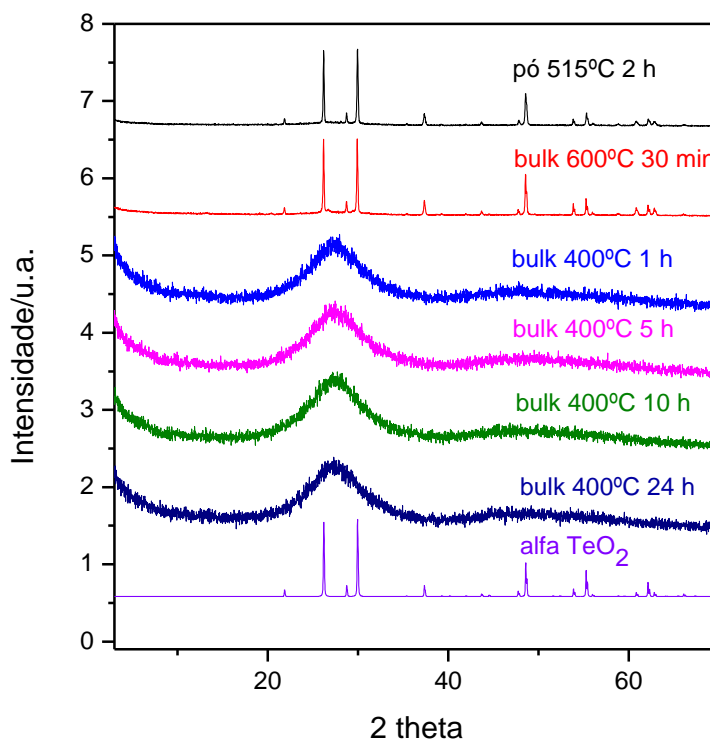


FIGURA 35 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 90Te10Pb, em pó e em bulk e fase cristalina alfa TeO_2 .

Fonte: Do autor.

Foi realizada uma tentativa inicial de preparação de vitrocerâmica com esta composição. A amostra foi preparada na forma de bulk e tratada a 400°C por 1, 5, 10 e 24 horas. Esta temperatura está entre a T_g e T_x , ela foi escolhida com o objetivo de controlar a cristalização, uma vez que poderia ocorrer uma cristalização rápida do material em temperaturas próximas as de T_x . Os difratogramas obtidos, também estão apresentados na figura 35, eles demonstram que esta temperatura não foi efetiva para induzir a cristalização em qualquer tempo de tratamento térmico (1, 5, 10 e 24 horas), isto foi comprovado pelo halo característico presente nos difratogramas de todas as amostras de tratamento térmico. Outro fato que comprova a não cristalização por estes tratamentos térmicos são as fotos da amostra em cada etapa presente na figura 36, mostrando que a amostra está ainda no estado vítreo. Trabalhos futuros incluem a preparação de vitrocerâmicas por tratamentos térmicos em temperaturas maiores e com uso de agentes de nucleação para favorecer a cristalização de volume. A figura 36 apresenta ainda um fato curioso de escurecimento da amostra com o tratamento térmico. Ensaios realizados em outras amostras durante o estudo das condições de síntese mostraram que amostras no

sistema $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ apresentam uma cor escura com o aumento da concentração de fosfato de chumbo, enquanto a substituição do chumbo pelo sódio resulta em amostras transparentes. Esse resultado sugere que a absorção no visível poderia ser relacionada à redução do Te para Te metálico e oxidação do Pb^{2+} para Pb^{4+} . Demais ensaios de síntese com agentes oxidantes mostraram ainda que esse escurecimento pode ser impedido pela adição de CeO_2 ou Sb_2O_3 .



FIGURA 36 - Aspecto visual da amostra 90Te10Pb com diferentes tratamentos térmicos.

Fonte: Do autor.

6.4.3 Amostra de composição 70% TeO_2 -30% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

A figura 37 apresenta a curva DSC da amostra em pó e em bulk do vidro 70Te30Pb, nota-se a presença de somente um pico exotérmico de cristalização pouco intenso para a amostra em pó e nenhum para a amostra em bulk.

Tal observação fornece informações sobre o mecanismo de cristalização nesta composição vítrea. Nota-se que o pico não aparece no termograma da amostra em bulk, sugerindo assim que a cristalização da fase referente a este pico é nucleada preferencialmente pela superfície. Assim quando há maior área superficial

(amostra na forma de pó) e conseqüentemente maior número de núcleos, a cristalização é favorecida.

Para investigar a fase cristalina ou as fases cristalinas que referentes a este pico, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 490°C por 2 horas.
- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 500°C por 24 horas.

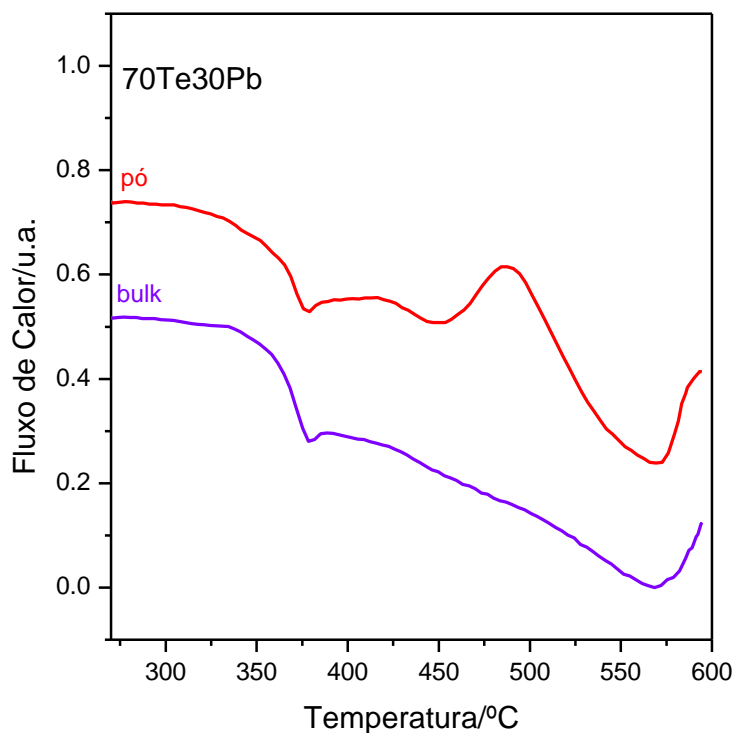


FIGURA 37 - Curva DSC da amostra 70Te30Pb vítrea na forma de bulk e pó.

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 38. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- As fases cristalinas referentes ao pico são provavelmente a $Pb_2P_2O_7$ [pirofosfato de chumbo, (ICSD:43469)] que é a fase principal, e $Pb_9(PO_4)_6$ (ICSD: 26903). Esta identificação é comum para as amostras tratadas na forma de pó e bulk.

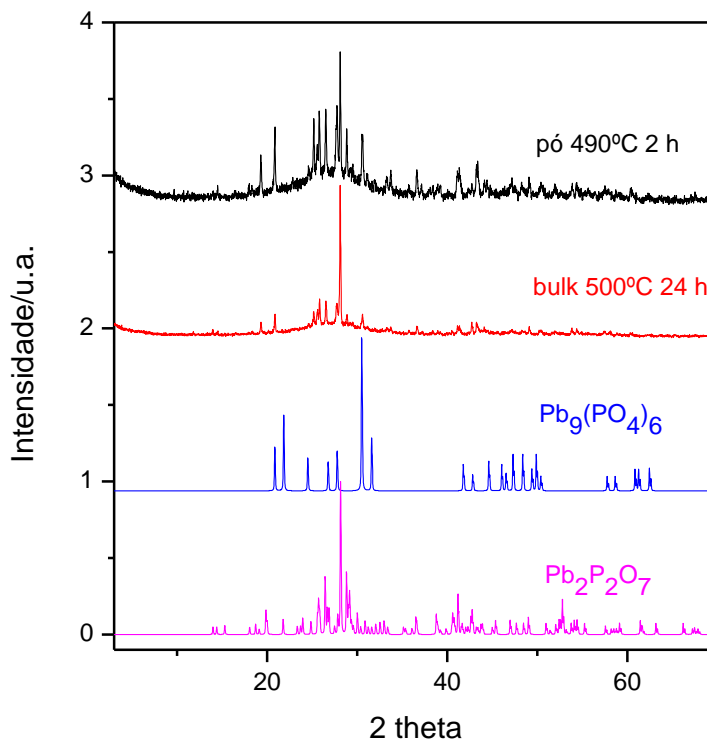


FIGURA 38 - Difratomogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 70Te30Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas $Pb_9(PO_4)_6$ e $Pb_2P_2O_7$.

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos nessa amostra demonstram a precipitação preferencial de fases de pirofosfato e ortofosfato de chumbo em matriz vítrea de telurito. Esse comportamento abre a possibilidade de preparação de vidros porosos ricos em TeO_2 devido à precipitação e possível lixiviação das fases fosfatos. A obtenção de vidros porosos de TeO_2 pode apresentar interesses tecnológicos, uma vez que os poros criados na matriz vítrea podem receber compostos e substâncias de interesse como nanopartículas com propriedades físicas específicas, corantes ou compostos luminescentes.

6.4.4 Amostra de composição 50% TeO_2 -50% $Pb(PO_3)_2$

A figura 39 apresenta a curva DSC da amostra em pó e em bulk do vidro 50Te50Pb. Nota-se a presença de somente um pico exotérmico de cristalização pouco intenso para a amostra em pó e nenhum para a amostra em bulk.

Para investigar as fases cristalinas que eram referentes a este pico, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

-Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 515°C por 2 horas.

-Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 430°C por 15 minutos.

-Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 600°C por 2 horas.

O tratamento em 430°C por 15 minutos teve o objetivo de investigar se o “ombro” presente no termograma de DSC para a amostra em pó era relativo a alguma cristalização.

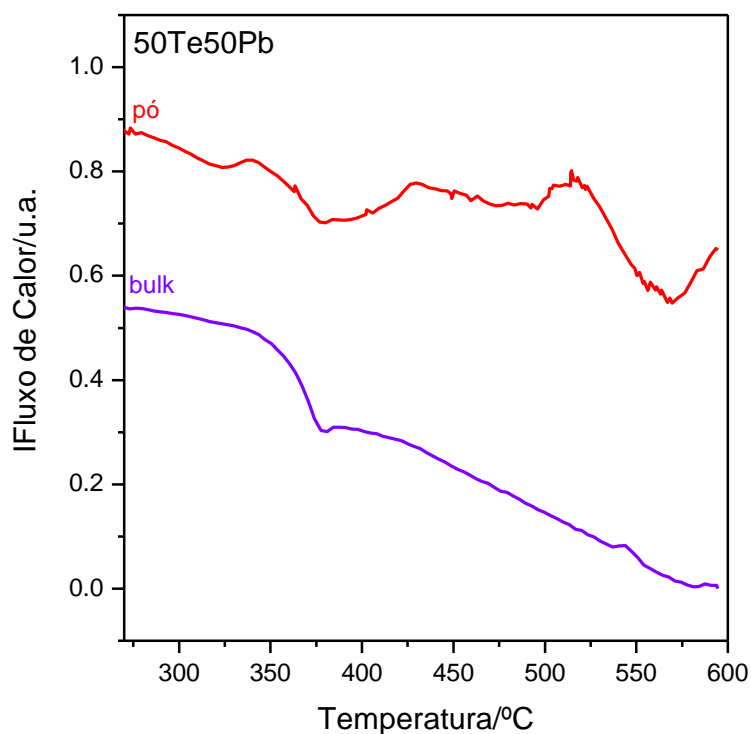


FIGURA 39 - Curva DSC da amostra 50Te50Pb vítrea na forma de bulk e pó.

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 40. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- Para a amostra tratada na forma de pó a 515°C, a principal fase cristalina identificada foi a $Pb_3P_4O_{13}$ (ICSD: 13281).

- Para a amostra tratada na forma de bulk a 600°C, a fase cristalina identificada foi a $Pb_2P_2O_7$ (ICSD: 43469).

- Para a amostra tratada na forma de pó a 430°C, não foi identificada fase cristalina, pois o difratograma teve caráter amorfo, mostrando assim que o “ombro” não era referente a alguma cristalização.

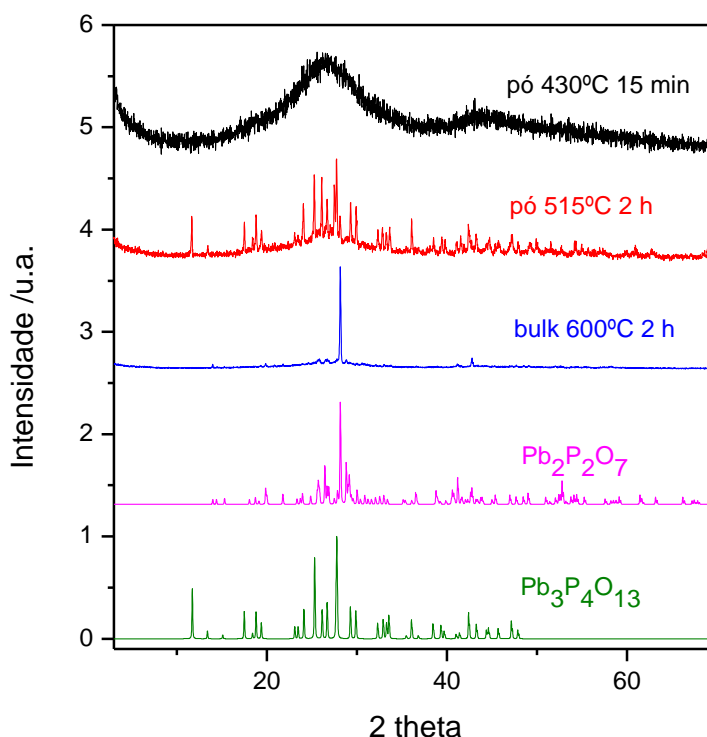


FIGURA 40 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 50Te50Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Fonte: Do autor.

Ao analisar as fases cristalinas identificadas, é possível notar que ocorre a precipitação de fases cristalinas diferentes nas amostras forma de pó e bulk. Estes resultados fornecem informações em relação ao mecanismo de cristalização destas fases, onde a fase $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pirofosfato de chumbo) é nucleada em volume (núcleos internos), pois foi precipitada na amostra na forma de bulk. Já a fase $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ é nucleada em superfície, pois foi precipitada na amostra na forma de pó.

6.4.5 Amostra de composição 30%TeO₂-70%Pb(PO₃)₂

A figura 41 apresenta a curva DSC da amostra em pó e em bulk do vidro 30Te70Pb. Nota-se a presença de um pico exotérmico de cristalização bem alargado para a amostra em pó e nenhum para a amostra em bulk.

Novamente, este resultado fornece informações sobre o mecanismo de cristalização nesta composição vítrea. Nota-se que o pico não aparece no termograma de análise em bulk, sugerindo assim que a cristalização da fase referente a este pico é nucleada preferencialmente pela superfície.

Para investigar as fases cristalinas referentes a este pico, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 453°C por 2 horas.
- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 600°C por 2 horas.

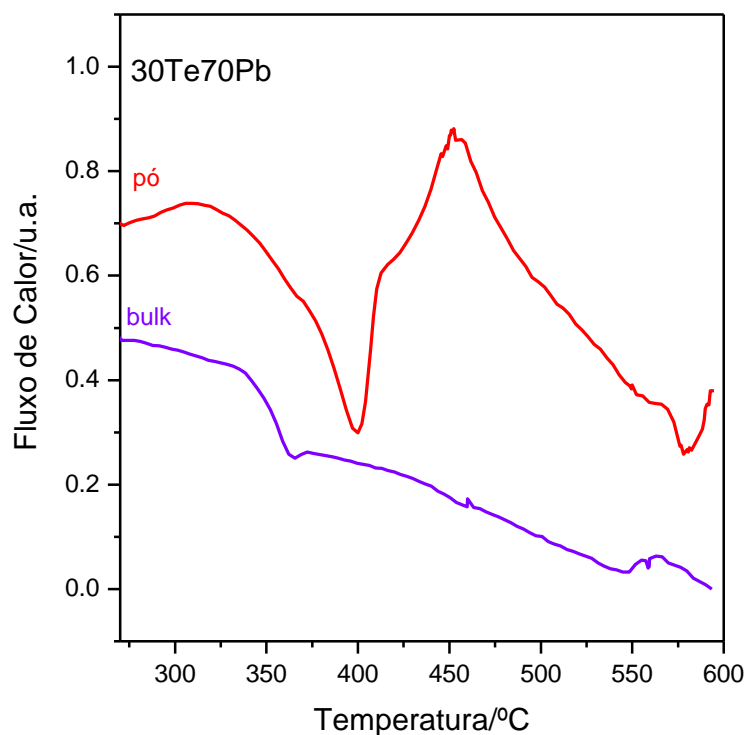


FIGURA 41 - Curva DSC da amostra 30Te70Pb vítrea na forma de bulk e pó.

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 42. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- Para a amostra tratada na forma de pó a 453°C, a principal fase cristalina identificada foi a $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (ICSD: 43335) e a $\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_4$ (ICSD: 126).
- Para a amostra tratada na forma de bulk a 600°C, a fase cristalina identificada foi a $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ (ICSD: 13281).

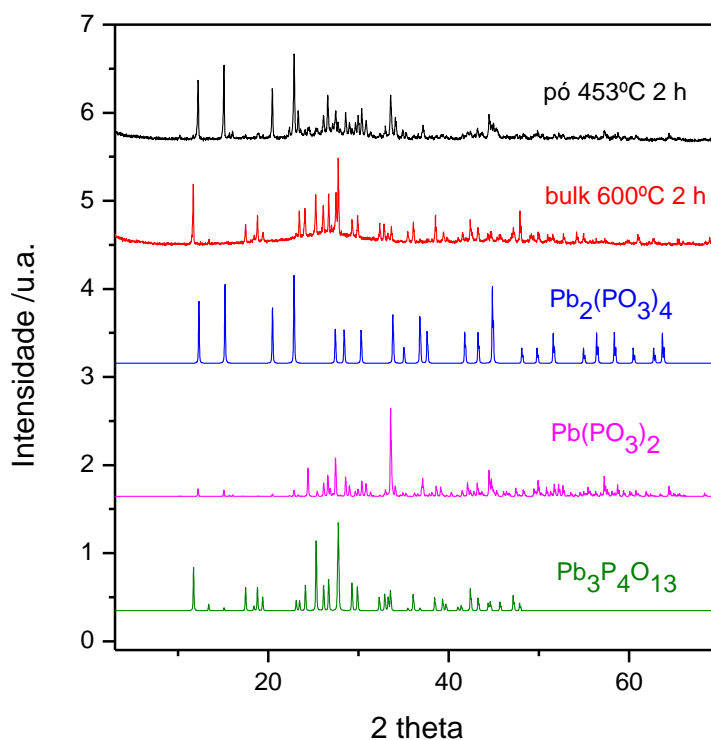


FIGURA 42 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 30Te70Pb, em pó e em bulk e fases cristalinas $Pb_2(PO_3)_4$, $Pb(PO_3)_2$ e $Pb_3P_4O_{13}$.

Fonte: Do autor.

Novamente, nota-se nessa amostra que fases de fosfato de chumbo de cadeias menores são precipitadas em amostras na forma de bulk enquanto fosfatos de cadeias maiores são precipitados na amostra em pó. Esse resultado sugere que a superfície favorece a nucleação e crescimento de cadeias maiores enquanto o volume da amostra nucleia fases de cadeias menores. A interpretação de tal resultado é ambígua e deve ser investigada e confirmada com novos experimentos.

6.4.6 Amostra de composição 10%TeO₂-90%Pb(PO₃)₂

A figura 43 apresenta a curva DSC da amostra em pó e em bulk do vidro 10Te90Pb. Nota-se a presença de um pico exotérmico de cristalização bem alargado para a amostra em pó e um para a amostra em bulk.

Assim para investigar as fases cristalinas que referentes a este pico, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de pó a 430°C por 2 horas.
- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 520°C por 2 horas.

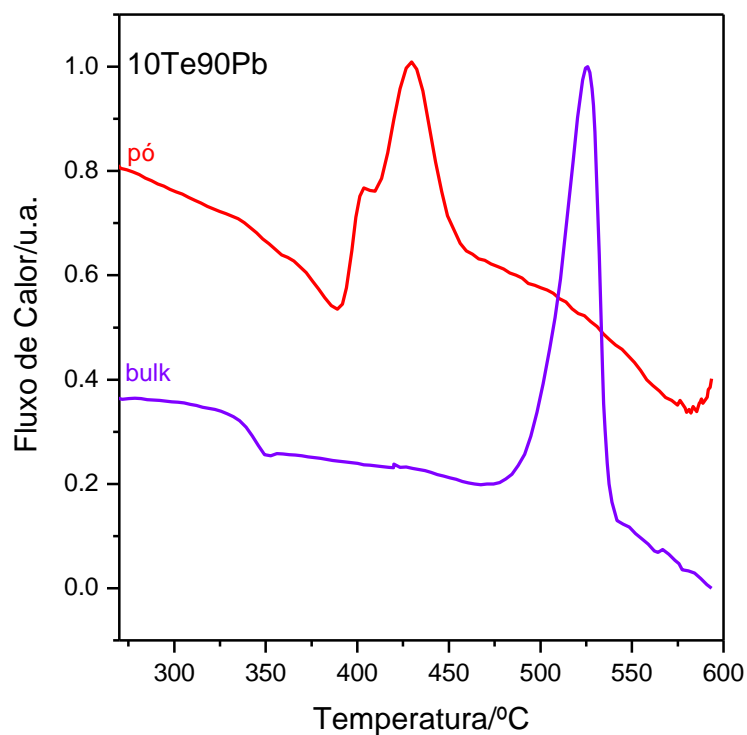


FIGURA 43 - Curvas de DSC da amostra 10Te90Pb vítrea na forma de bulk e pó.

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 44. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- Para a amostra tratada na forma de pó e bulk, a principal fase cristalina identificada a $\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_4$ (ICSD:126).

Neste caso é possível notar que ocorre a precipitação de fases cristalinas iguais nas amostras na forma de pó e bulk.

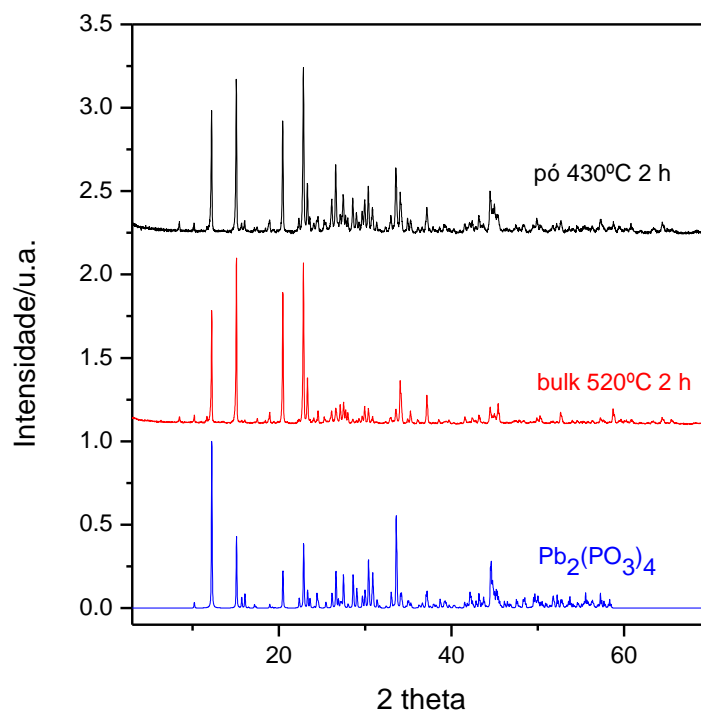


FIGURA 44 - Difractogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 10Te20Pb, em pó e em bulk e fase cristalina $\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_4$.

Fonte: Do autor.

A precipitação preferencial de metafosfato de chumbo é esperada devido à presença de cadeias longas na amostra vítrea original. As possíveis aplicações de tais materiais estão novamente relacionadas à obtenção de vidros porosos de TeO_2 .

6.5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Com o estudo de cristalização das amostras vítreas do sistema binário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ foi possível concluir:

- Várias fases cristalinas exibiram mecanismo de cristalização em superfície.
- A precipitação de fases relativas à TeO_2 ocorreu em amostras com elevadas concentrações de TeO_2 .
- Fases cristalinas de tamanhos de cadeia proporcionais a concentração de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ foram precipitadas em amostras com concentração intermediária e alta de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

- Em alguns casos ocorreu a precipitação de mais de uma fase cristalina, fato comprovado em amostras com concentrações intermediárias de TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

- Precipitação de fases cristalinas diferentes em uma mesma composição de tamanhos de partícula diferentes (bulk e pó).

Este estudo evidenciou a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas de fosfato de telúrio contendo uma fase cristalina de TeO_2 com fase residual vítrea de fosfato ou ao contrário de fases cristalinas de fosfatos de chumbo com tamanhos variáveis de cadeias em fase residual vítrea de TeO_2 resultando em materiais inéditos com potenciais aplicações distintas.

Ressalta-se novamente que existem poucos estudos na literatura relativos à vitrocerâmicas à base de TeO_2 e nenhum estudo foi encontrado em relação a vitrocerâmicas obtidas em sistemas de fosfato de telúrio.

A curto prazo, a obtenção e estudo de vitrocerâmicas contendo fases cristalinas de TeO_2 (ortorrômbico ou monoclinico) parece promissor para estudos de luminescência de terras raras nos vidros precursores e vitrocerâmicas finais.

7 PREPARAÇÃO E ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DOS VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-PbF}_2$

Este item envolve os resultados obtidos na última etapa experimental, está apresentada a discussão dos resultados obtidos do estudo de cristalização realizado para o sistema vítreo ternário $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-PbF}_2$.

7.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Os reagentes de partida foram pesados e depois transferidos para um almofariz de ágata para serem homogeneizados. Em seguida, a mistura foi introduzida em um cadinho de ouro para ser levado à fusão. Os vidros contendo TeO_2 foram preparados em cadinho de ouro devido à alta reatividade do telúrio com a platina. O valor da temperatura de fusão foi dependente da composição vítrea, mas esteve em torno de 800°C . Após o tempo de fusão necessário, que esteve em torno de 15 minutos, o líquido foi vertido em uma placa de aço e prensado com outra placa a fim de promover um choque térmico eficiente (evitar cristalização) e facilitar a formação do vidro. Vale ressaltar que para os vidros com PbF_2 foi necessário efetuar a fusão com o cadinho tampado, isto devido a alta evaporação decorrente da presença deste fluoreto. Esse procedimento teve a função de garantir que a composição do vidro não fosse afetada pela evaporação.

7.2 VIDROS NO SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2\text{-PbF}_2$

Os vidros neste sistema foram preparados segundo a metodologia apresentada no item 7.1. Na tabela 4 estão relacionados às composições preparadas e seu aspecto visual.

TABELA 4

Relação das composições e seu aspecto visual

(Continua)

% TeO ₂	%Pb(PO ₃) ₂	%PbF ₂	Aspecto visual
10	80	10	Vítreo
10	75	15	Vítreo
10	70	20	Vítreo
10	65	25	Vítreo
10	60	30	Vítreo
10	55	35	Vítreo
10	50	40	Não vítreo
20	70	10	Vítreo
20	60	20	Vítreo
20	50	30	Vítreo
20	45	35	Vítreo
20	40	40	Não vítreo
30	60	10	Vítreo
30	50	20	Vítreo
30	40	30	Vítreo
30	35	35	Não vítreo
40	50	10	Vítreo
40	40	20	Vítreo
40	38	22	Vítreo
40	36	24	Vítreo
40	34	26	Vítreo
40	30	30	Vítreo
40	25	35	Não vítreo
50	40	10	Vítreo
50	30	20	Vítreo

% TeO ₂	%Pb(PO ₃) ₂	%PbF ₂	Aspecto visual
50	28	22	Vítreo
50	26	24	Vítreo
50	24	26	Vítreo
50	20	30	Não vítreo
60	30	10	Vítreo
60	20	20	Vítreo
60	18	22	Vítreo
60	16	24	Pouco cristalizado
60	15	25	Pouco cristalizado
60	10	30	Não vítreo
70	20	10	Vítreo
70	10	20	Vítreo
70	9	21	Vítreo
70	7	23	Vítreo
70	4	26	Vítreo
70	1	29	Pouco cristalizado
80	10	10	Vítreo

Fonte: Do autor.

Para a determinação do diagrama ternário do domínio TeO₂ - Pb(PO₃)₂ - PbF₂, foi necessária a preparação dos domínios binários TeO₂-PbF₂ e Pb(PO₃)₂-PbF₂, nas figuras 45 e 46 estão apresentados esquemas representativos dos domínios vítreos para cada sistema vítreo, respectivamente.

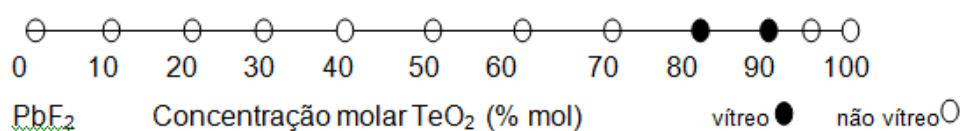


FIGURA 12 - Domínio vítreo para a composição binária TeO_2 - PbF_2 .

Fonte: Do autor.

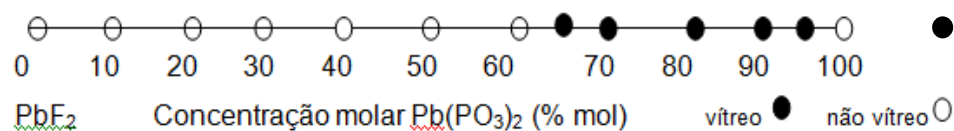


FIGURA 13 - Domínio vítreo para a composição binária $Pb(PO_3)_2$ - PbF_2 .

Fonte: Do autor.

Depois da preparação de todas essas composições vítreas, foi possível a determinação do diagrama ternário TeO_2 - $Pb(PO_3)_2$ - PbF_2 , este está apresentado na figura 47.

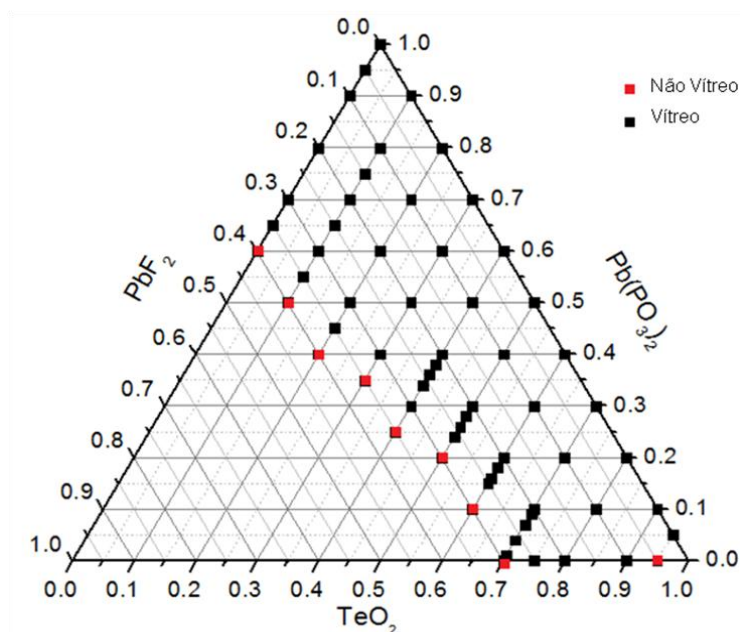


FIGURA 47 - Diagrama ternário para o domínio vítreo de composição TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 .

Fonte: Do autor.

7.3 CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2

A partir da determinação do sistema ternário TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 , foram escolhidas três composições com elevadas concentrações de PbF_2 para o estudo de cristalização. Como já mencionado o interesse do trabalho foi a preparação de vitrocerâmicas com cristais de PbF_2 , assim amostras com elevadas concentrações deste fluoreto possuem maior probabilidade de precipitação desta fase cristalina na fase vítrea. As composições escolhidas foram:

- 13% TeO_2 -52% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -35% PbF_2
- 35% TeO_2 -35% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -30% PbF_2
- 64% TeO_2 -16% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -20% PbF_2

7.3.1 Amostra de composição 13% TeO_2 -52% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -35% PbF_2

A amostra nesta composição apresentou uma coloração escura, assim foi investigada uma metodologia para obtenção de amostra transparente, uma vez que amostras que absorvem no visível apresentam interesses limitados para óptica. Uma alternativa eficiente para aumento da transparência no visível foi a adição de 1% de

Sb_2O_3 na composição inicial. Após esta etapa foi realizada a análise de DSC para a identificação das temperaturas de cristalização, assim foi possível estimar temperaturas de tratamentos térmicos e identificação preliminar das fases cristalinas precipitadas. Na figura 48 estão apresentadas as curvas DSC das amostras, realizadas na forma de bulk de mesma proporção $\text{TeO}_2/\text{Pb}(\text{PO}_3)_2=1/4$ sem e com PbF_2 .

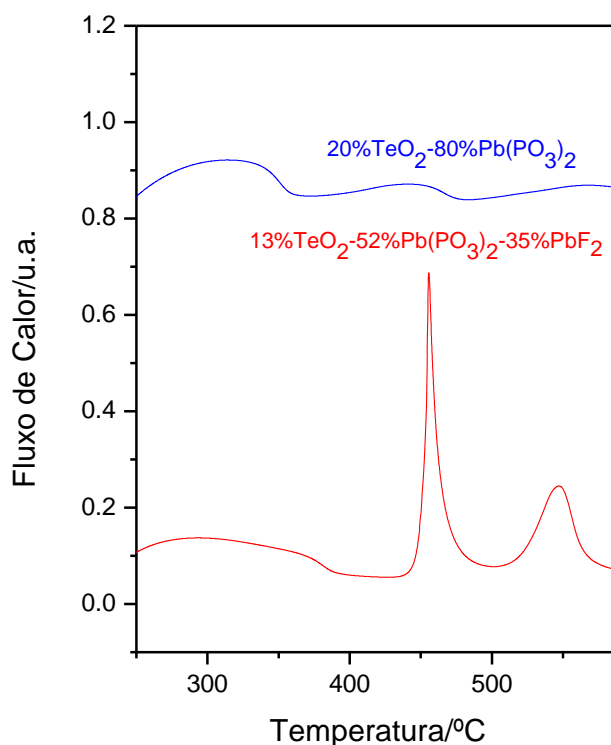


FIGURA 48 - Curvas DSC realizadas na forma de bulk para as amostras vítreas de composição 20%TeO₂-80%Pb(PO₃)₂ e 13%TeO₂-52%Pb(PO₃)₂-35%PbF₂.

Fonte: Do autor.

A partir destas curvas DSC, foi possível notar que a incorporação de PbF_2 na matriz de fosfato de telúrio causou um aumento na conectividade da rede vítrea (o valor da temperatura de transição vítrea aumentou), a presença de picos de cristalização mais intensos também foi notada. Assim para identificar as fases cristalinas referentes a estes picos, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 455°C por 1 hora.
- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 545°C por 1 hora.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 49. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- As fases referentes ao pico presente em aproximadamente 455°C foram atribuídas às fases cristalinas $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$.

- As fases cristalinas identificadas após tratamento em 545°C foram as mesmas da primeira identificação. Assim pode-se constatar que o primeiro tratamento térmico (455°C) já induziu a precipitação das duas fases cristalinas descritas anteriormente.

Nota-se novamente a precipitação preferencial de fosfatos e fluorofosfatos de chumbo em matriz vítrea telurito.

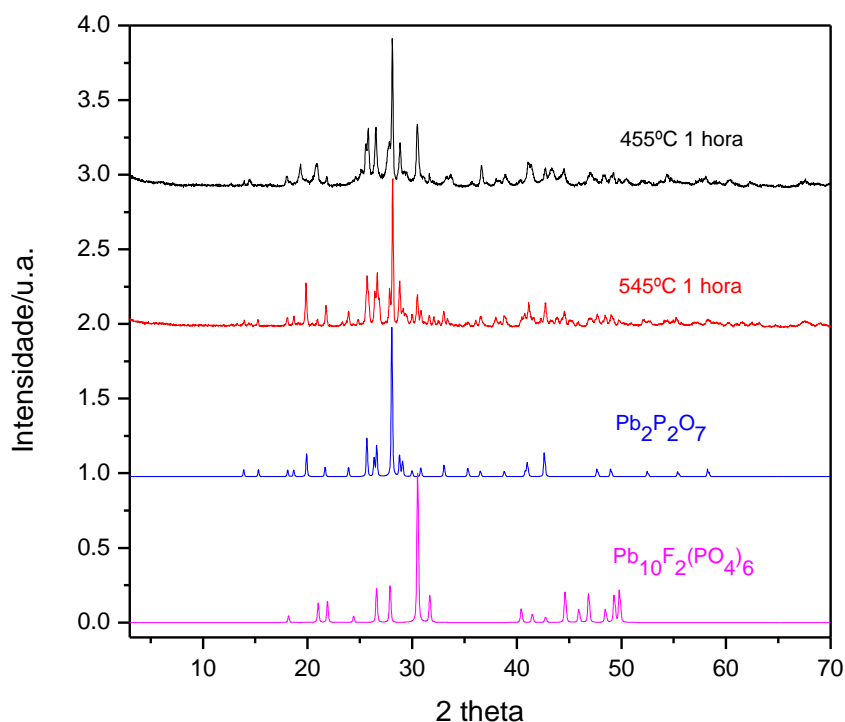


FIGURA 49 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 13% TeO_2 -52% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -35% PbF_2 em bulk e fases cristalinas $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$.

Fonte: Do autor.

7.3.2 Amostra de composição 35% TeO_2 -35% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -30% PbF_2

A amostra para esta composição apresentou novamente uma coloração escura, mas apresentou boa transparência no visível após adição de 0,5% de Sb_2O_3 na mistura inicial. Na figura 50 estão apresentadas as curvas DSC das amostras

realizadas na forma de bulk de mesma proporção $\text{TeO}_2/\text{Pb}(\text{PO}_3)_2=1/1$ sem e com PbF_2 .

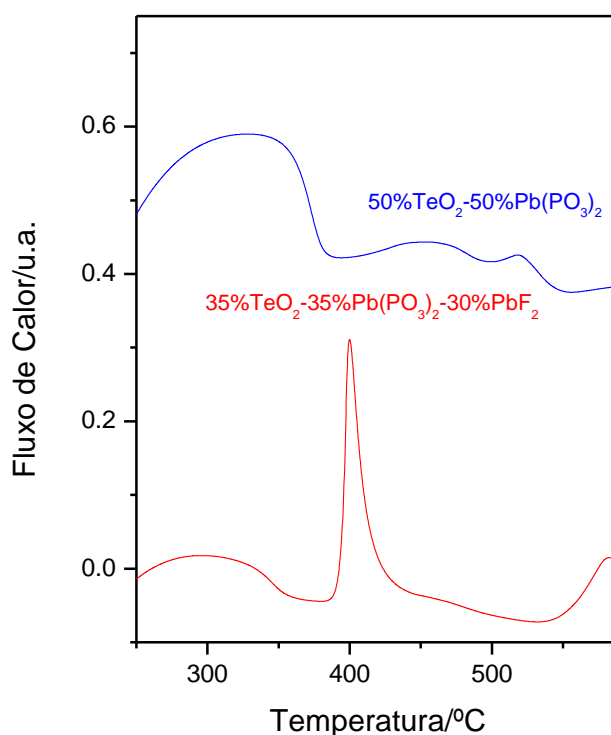


FIGURA 50 - Curvas DSC realizadas na forma de bulk para as amostras vítreas de composição 50% TeO_2 -50% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e 35% TeO_2 -35% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -30% PbF_2 .

Fonte: Do autor.

A partir destas curvas DSC, foi possível notar que a incorporação de PbF_2 na matriz de fosfato de telúrio causou uma diminuição na conectividade da rede vítrea (o valor da temperatura de transição vítrea diminuiu), a presença de picos de cristalização mais intensos também foi notada. Assim para identificar as fases cristalinas referentes a estes picos, foram aplicados tratamentos térmicos específicos, foram eles:

- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 410°C por 1 hora.
- Tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 580°C por 1 hora.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise das amostras de tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 51. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- A fase principal referente ao pico presente em aproximadamente 410°C é provavelmente a fase cristalina Pb_2TeO_4 .

- A fase principal referente ao pico presente em aproximadamente 580°C é provavelmente a fase cristalina $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Nesse caso, a amostra apresenta um comportamento de cristalização distinta com precipitação de uma fase de telurito de chumbo em baixa temperatura seguida da precipitação da fase vítrea remanescente em maior temperatura. Esse resultado é interessante uma vez que é possível obter uma fase de Pb_2TeO_4 de baixa energia de fônons e alto índice de refração em matriz vítrea de fluorofosfato.

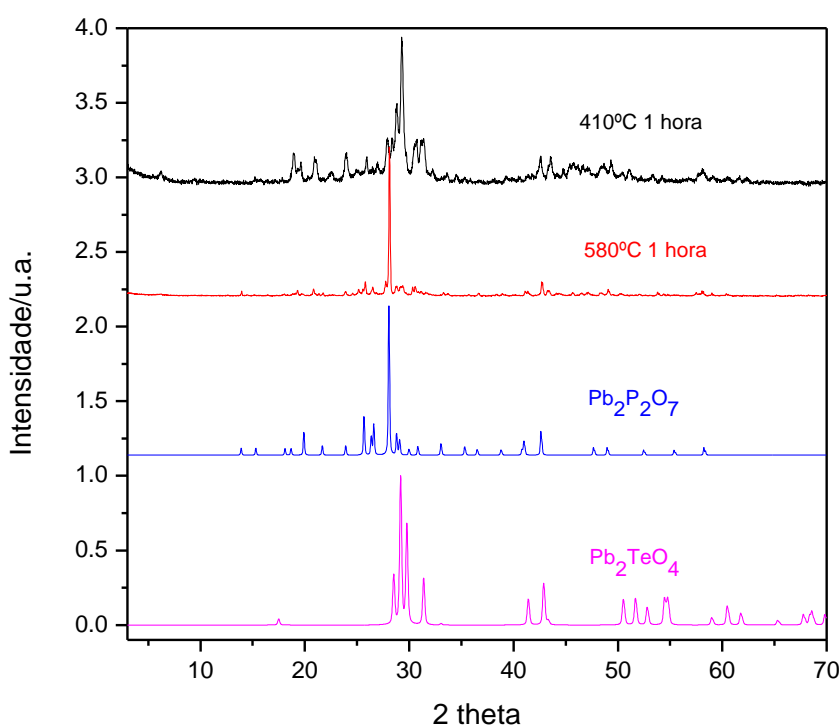


FIGURA 51 - Difratogramas de diferentes tratamentos térmicos da amostra 35% TeO_2 -35% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -30% PbF_2 em bulk e fases cristalinas $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e Pb_2TeO_4 .

Fonte: Do autor.

7.3.3 Amostra de composição 64% TeO_2 -16% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -20% PbF_2

A amostra vítrea desta composição apresentou uma coloração clara, não havendo necessidade de tratamento específico para aumento de transparência. Foi primeiramente realizada a análise de DSC para a identificação das temperaturas de cristalização desta composição, assim foi possível realizar tratamentos térmicos e a identificação preliminar das fases cristalinas precipitadas. Na figura 52 estão

apresentados as curvas DSC das amostras realizadas na forma de bulk de mesma proporção $\text{TeO}_2/\text{Pb}(\text{PO}_3)_2=4/1$ sem e com PbF_2 .

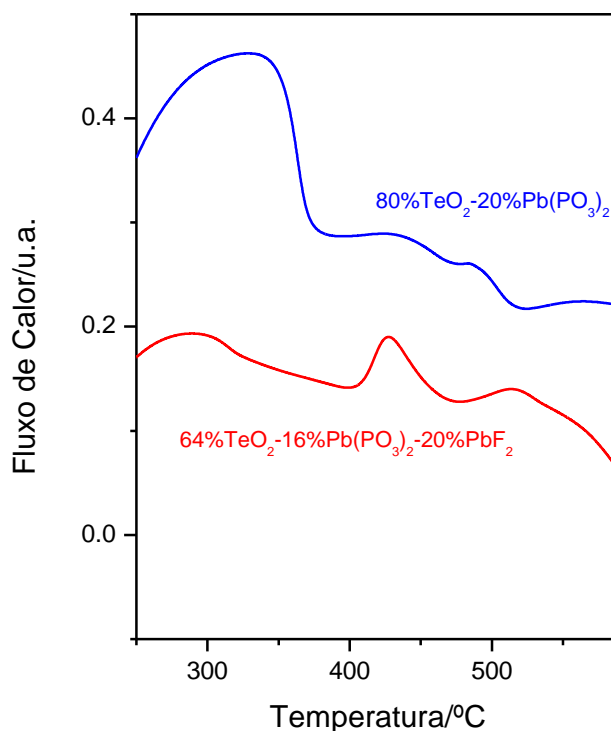


FIGURA 52 - Curvas DSC realizadas na forma de bulk para as amostras vítreas de composição 80%TeO₂-20%Pb(PO₃)₂ e 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂.

Fonte: Do autor.

A partir destas curvas DSC, foi possível notar que a incorporação de PbF_2 na matriz de fosfato de telúrio causou uma diminuição na conectividade da rede vítrea (o valor da temperatura de transição vítrea diminuiu), a presença de picos de cristalização mais intensos também foi notada. Assim para identificar as fases cristalinas, foi aplicado tratamento térmico da amostra na forma de bulk a 430°C por 1 hora.

Os difratogramas de raios X obtidos pela análise da amostra de tratamento térmico juntamente com o padrão da fase cristalina identificada estão apresentados na figura 53. Pela comparação dos picos, pode-se constatar:

- A fase principal referente ao pico presente em aproximadamente 430°C é provavelmente a fase cristalina $\text{Pb}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

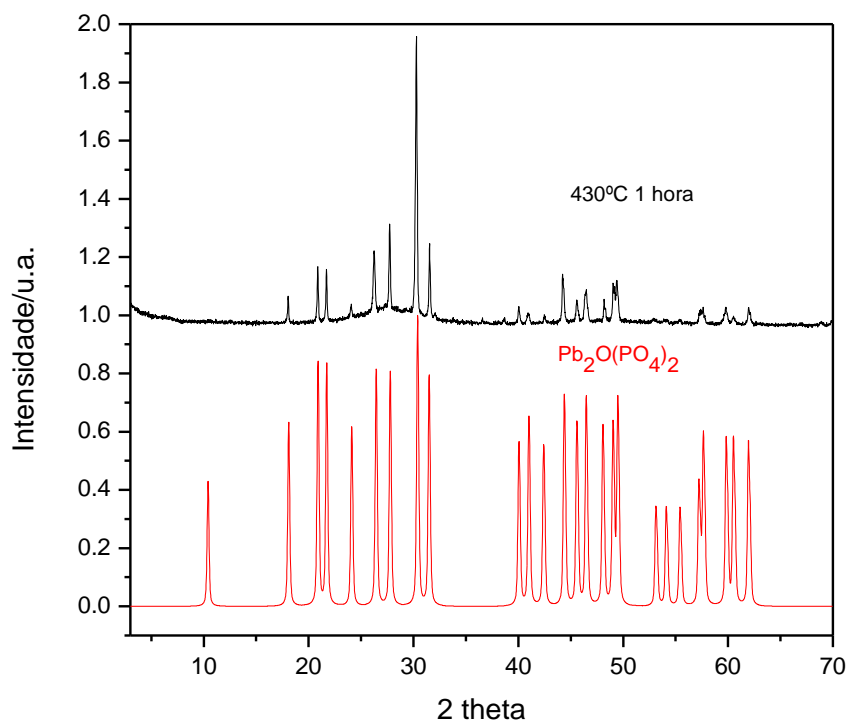


FIGURA 53 - Difractogramas de raios X de tratamento térmico da amostra 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂ e fase cristalina Pb₂O(PO₄)₂.

Fonte: Do autor.

Apesar de não observar a precipitação de PbF₂ que foi o objetivo inicial, a análise detalhada desse resultado é inédita e promissora. Essa amostra vítrea inicial possui a composição 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂, resultando em proporção total Pb/P=36/32=9/8. A precipitação da fase Pb₂O(PO₄)₂ significa uma fase residual vítrea de oxifluoreto de telúrio contendo chumbo. Cabe ressaltar que composições vítreas teluritos espessas com altas concentrações de fluoreto não podem ser obtidas diretamente pelo processo de fusão-choque térmico devido à baixa estabilidade frente à cristalização. O estudo das propriedades espectroscópicas da fase vítrea de oxifluoreto residual após remoção da fase cristalina parece promissor para obtenção de matrizes porosas luminescentes.

7.3.4 Amostra de composição 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂ dopada com ouro

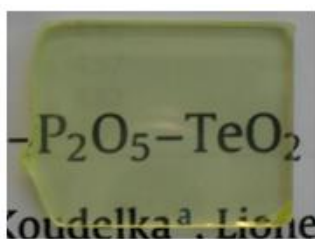
Finalmente, foi realizada um ensaio de nucleação heterogênea na amostra 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂ usando como agente nucleante o ouro. O objetivo deste estudo foi induzir nucleação volumétrica eficiente e verificar a possibilidade de

precipitação de outras fases cristalinas. Para tal estudo esta composição foi dopada com 0,1% de Au, tendo como fonte deste metal o $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

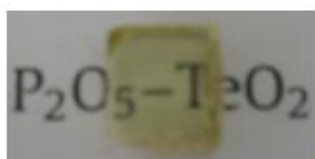
Para identificar as fases cristalinas precipitadas nestas matrizes com Au foram realizados os seguintes tratamentos térmicos:

- Tratamento térmico prévio das amostras a 310°C por 1 hora, esta etapa teve o intuito de induzir a nucleação cristalina nesta matriz. Depois desta etapa as amostras foram separadas e tratadas por 30 minutos e 2 horas a 340°C (valor entre T_g e T_x). A figura 54 mostra a aparência das amostras depois destes tratamentos.

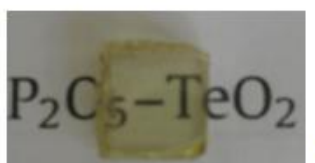
- Tratamento térmico das amostras a 340°C por 30 minutos, 1 e 2 horas, sem o tratamento prévio a 310°C . A figura 55 mostra a aparência das amostras depois destes tratamentos térmicos.



Amostra dopada com Au, sem tratamento térmico.



Amostra tratada a 310°C por 1 hora (Etapa de Nucleação).



Amostra tratada a 310°C por 1 hora e 340°C por 30 minutos.



Amostra tratada a 310°C por 1 hora e 340°C por 2 horas.

FIGURA 54 - Aparência das amostras de composição $64\%\text{TeO}_2\text{-}16\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-}20\%\text{PbF}_2$ depois de tratamentos térmicos com etapa de nucleação.

Fonte: Do autor.

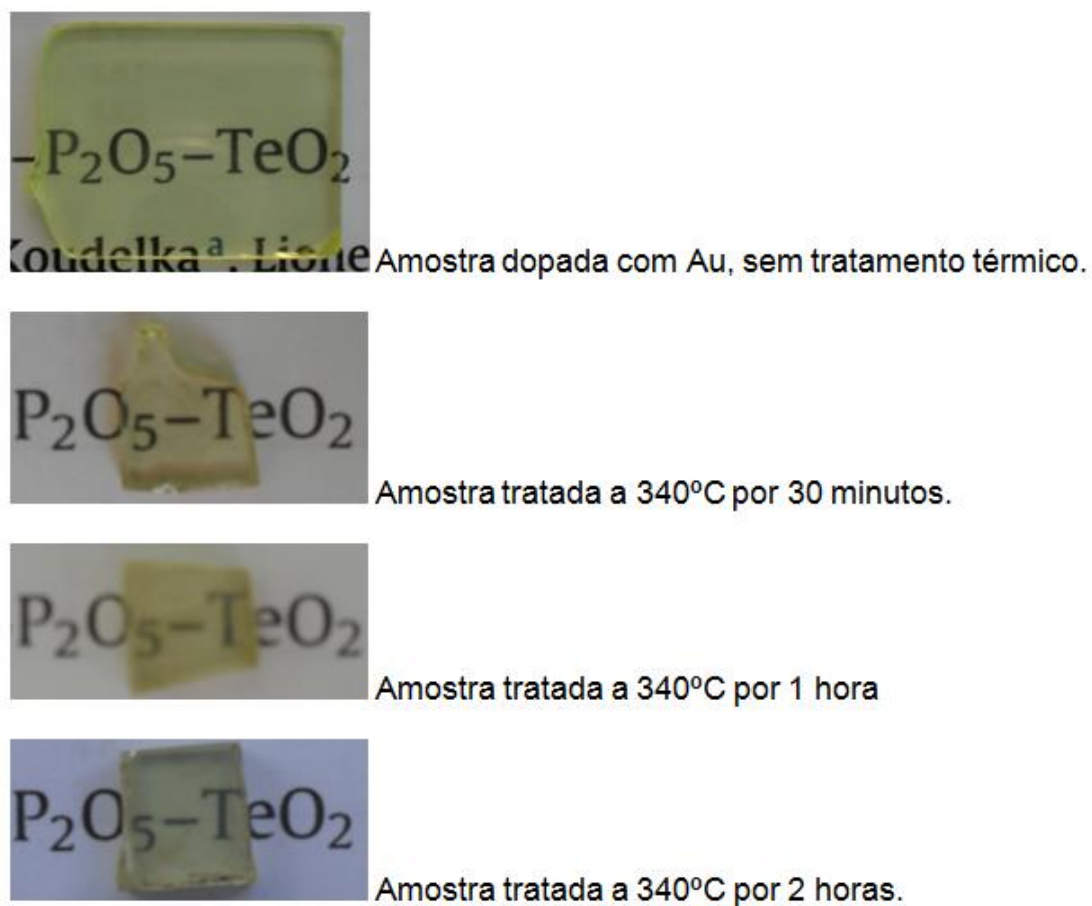


FIGURA 55 - Aparência das amostras de composição 64% TeO_2 -16% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -20% PbF_2 depois de tratamentos térmicos sem etapa de nucleação.

Fonte: Do autor.

Foi realizada também caracterização por espectroscopia na região do ultravioleta até o visível das amostras de tratamento térmico. Nas figuras 56 e 57 estão apresentados os espectros para as amostras de tratamento térmico com e sem nucleação, respectivamente.

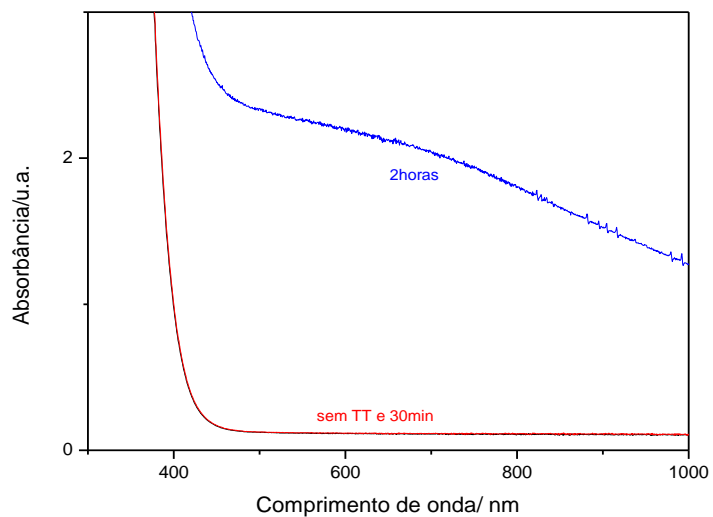


FIGURA 56 - Espectros referentes a amostras de tratamento térmico com tratamento prévio a 310°C na região do ultravioleta até o visível.

Fonte: Do autor.

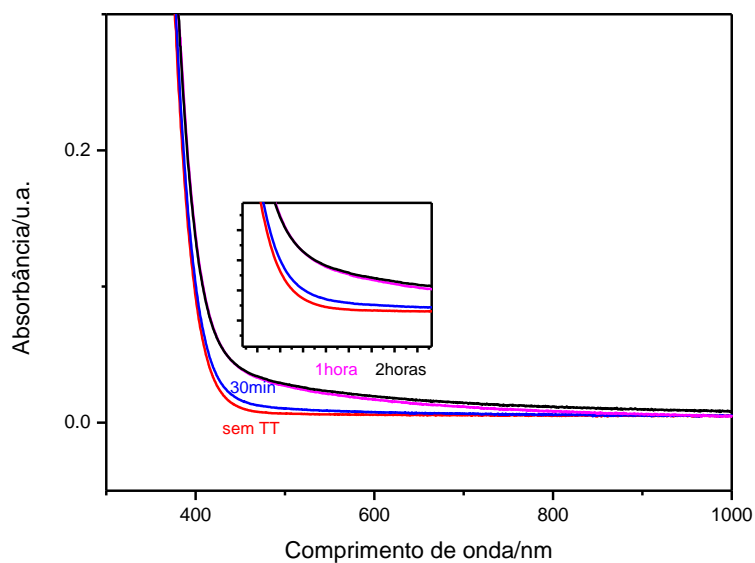


FIGURA 57 - Espectros referentes a amostras de tratamento térmico sem tratamento prévio a 310°C na região do ultravioleta até o visível.

Fonte: Do autor.

A partir destes resultados pode-se notar que a etapa de nucleação é muito importante na cristalização desta matriz vítrea. A etapa de nucleação contribui para uma cristalização mais homogênea ao longo do volume da amostra, isto é visto também pelos espectros, onde a transparência diminui consideravelmente a medida que é aumentado o tempo de tratamento térmico quando é realizada a etapa de nucleação. Já as amostras tratadas sem nucleação prévia são mais transparentes.

Os difratogramas de raios X das amostras após tratamento térmico juntamente com os padrões das fases cristalinas identificadas estão apresentados na figura 58 e 59 para as amostras com e sem nucleação, respectivamente.

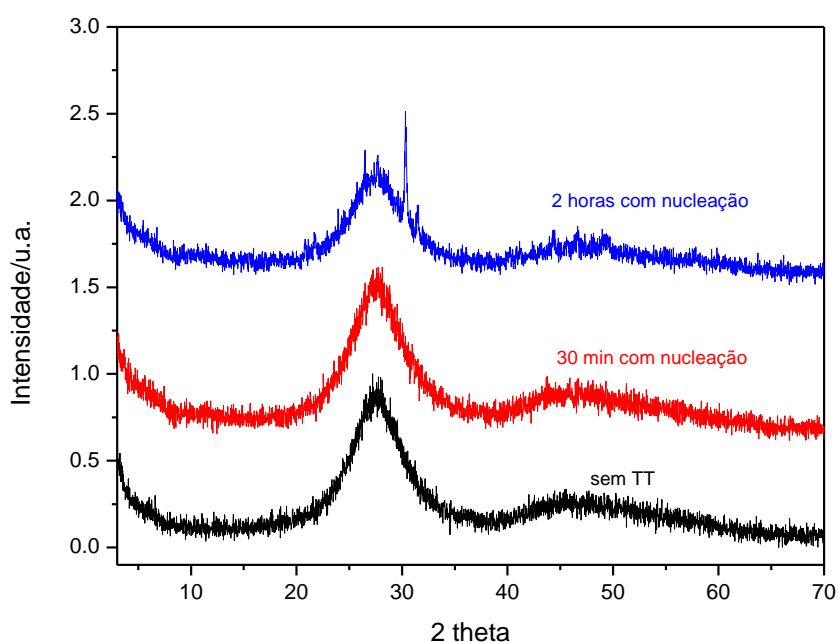


FIGURA 58 - Difratogramas de raios X de diferentes tratamentos térmicos da amostra 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂ com tratamento térmico prévio a 310 °C (etapa de nucleação).

Fonte: Do autor.

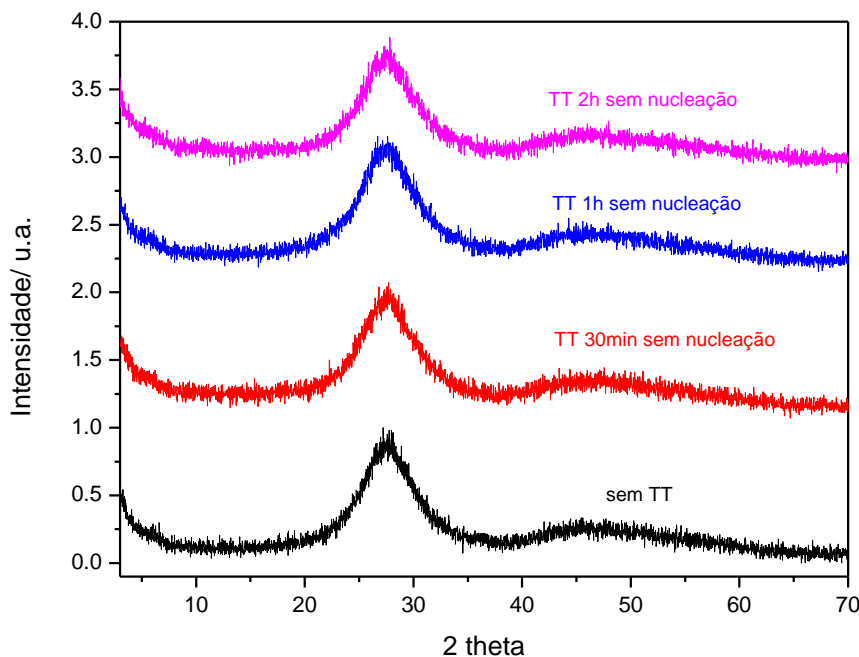


FIGURA 59 - Difractogramas de raios X de diferentes tratamentos térmicos da amostra 64%TeO₂-16%Pb(PO₃)₂-20%PbF₂ sem tratamento térmico prévio a 310 °C (etapa de nucleação).

Fonte: Do autor.

Novamente, os resultados de difração de raios X evidenciam a eficiência da etapa de nucleação que resulta em maior cinética de crescimento de cristais na etapa de crescimento em 340°C. Esse comportamento sugere a eficiência do ouro como agente de nucleação heterogêneo nessa matriz vítrea e obtenção de cristalização volumétrica. Os picos de difração observados após tratamento de 1h em 310°C e 2h em 340°C foram novamente atribuídos à fase Pb₂O(PO₄)₂ demonstrando que o ouro não foi eficiente para induzir precipitação preferencial de outras fases cristalinas, como pode ser observado em diversas matrizes reportadas na literatura.

7.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com os resultados preliminares sobre o domínio vítreo TeO₂ - Pb(PO₃)₂ - PbF₂ foi possível afirmar que ele possui uma grande faixa de formação vítrea e foi possível preparar vidros com alta concentração de PbF₂ (até 35% em mol). Um dos objetivos do trabalho foi a incorporação deste modificador no sistema binário TeO₂ -

$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ e posterior estudo de cristalização visando determinar a influência do fluoreto de chumbo nas propriedades de cristalização dos vidros obtidos. As três composições com maiores concentrações de PbF_2 apresentam comportamento de cristalização totalmente distintos, sendo que a amostra rica em fosfato apresenta precipitação preferencial de pirofosfato de chumbo e fluorofosfato de chumbo, a amostra com mesma concentração de fosfato e óxido de telúrio apresenta precipitação de telurito de chumbo em baixa temperatura e pirofosfato de chumbo em alta temperatura enquanto a amostra rica em óxido de telúrio apresenta precipitação preferencial de ortofosfato de chumbo. Dopagem com ouro se mostrou eficiente para favorecer uma nucleação no volume da amostra, mas não permitiu a precipitação preferencial de outras fases desejadas como fluoreto de chumbo. Esses materiais inéditos podem permitir investigações mais detalhadas de possíveis propriedades luminescentes ou ópticas não lineares dos vidros precursores e vitrocerâmicas finais contendo a fase cristalina ou após remoção da fase cristalina (vidro poroso).

8 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi encontrada uma rota eficiente de preparação do precursor metafosfato de chumbo. Foram otimizadas as condições de preparação de vidros a base de TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Foram determinados os domínios vítreos TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, TeO_2 - PbF_2 , $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 e TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 .

As técnicas de caracterização de difração de raios X e calorimetria exploratória diferencial foram essenciais para a identificação do estado vítreo das amostras preparadas. As temperaturas características forneceram informações sobre a estabilidade térmica das amostras.

A caracterização estrutural do sistema vítreo TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ pela técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia espalhamento Raman, Ressonância Magnética Nuclear e difração de raios X das fases cristalizadas forneceram informações sobre a evolução estrutural com a variação de composição. O modelo estrutural proposto foi eficiente para a avaliação da conectividade da rede vítrea, assim foi possível explicar a variação das propriedades macroscópicas (temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica) com a variação da propriedade microscópica (arranjo dos átomos na estrutura vítrea).

O estudo de cristalização do sistema vítreo TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, forneceu dados sobre mecanismo de cristalização das fases precipitadas bem como a identificação destas fases.

A determinação do sistema vítreo TeO_2 - $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ - PbF_2 , forneceu informações importantes sobre a região de formação vítrea, direcionando faixas de composição interessantes para a preparação de vitrocerâmicas contendo fases específicas como fosfatos de chumbo ou teluritos de chumbo.

Todas as composições desenvolvidas nesse trabalho são inéditas, uma vez que não foram reportadas na literatura. O presente trabalho procurou caracterizar as propriedades térmicas, estruturais e de cristalização das novas amostras preparadas e os resultados obtidos abrem possibilidade de novos estudos mais específicos relacionados à caracterização das propriedades ópticas dos vidros e vitrocerâmicas obtidos.

REFERÊNCIAS

- 1 BASTOS, A. et al. **Fibra Óptica**. 2004. 80f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) – Faculdade de Engenharia de Telecomunicações, Centro Universitário de Belo Horizonte, Belo Horizonte, 2004.
- 2 SILVA, L. M. O. **Vidros Oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônica**. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- 3 CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 2003.
- 4 BROW, R. K. **Review: the structure of simple phosphate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 263 e 264, p. 1-28, 2000.
- 5 POIRIER, G. et al. **New tungstate fluorophosphate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 351, p. 293-298, 2005.
- 6 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 2. ed. New York : Academic Press, 1993. p. 5-15.
- 7 WINTER, A. **Glass formation**. Journal of American Ceramic Society, v. 40, p. 55-59, 1957.
- 8 ARAÚJO, E. B. **Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.19, p. 325-330, 1997.
- 9 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, v.1, p. 12, 2001.
- 10 MCMILLAN, P.W. **Glass-Ceramics**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1979. p. 30-40.

- 11 BUENO, L. A. **Vidros e Vitrocerâmicas em Sistemas Oxyfluoretos**. 2003. 225f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 2003.
- 12 BERZELIUS, J. J. **Tellurite Glasses**. *Annal. Physike Chemie*, v. 32, p. 577, 1834.
- 13 LEHNER, V.; WOLENSKY, E. **A study of the metallic tellurites**. *Journal American Chemical Society*, v. 35, p. 718-733, 1913.
- 14 DALE, A. E.; STANWORTH, J. E. **The Development of Some Very Soft Glasses**. *Journal of the Society of Glass Technology*, v. 33, p. 167-175, 1949.
- 15 STANWORTH, J. E. **Tellurite Glasses**. *Journal of the Society of Glass Technology*, v. 36, p. 217-241, 1952.
- 16 BAYNTON, P. L.; RAWSON, H.; STANWORTH, J. E. **Galium oxide glasses**. *Nature*, v. 179, p. 434-435, 1957.
- 17 TANABE, S.; HIRAO, K.; SOGA, N. **Upconversion fluorescences of TeO₂ and GeO₂ based oxide glasses containing Er³⁺**. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 122, p. 79-82, 1990.
- 18 NASU H. et al. **Third harmonic generation from Li₂O-TiO₂-TeO₂**. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 124, p. 275-277, 1990.
- 19 KOMATSU T. et al. **Properties and crystallization behaviors of TeO₂-LiNbO₃ glasses**. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 135, p. 105-113, 1991.
- 20 MCLAUGHLIN, J.C. et al. **The structure of tellurite glass: a combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study**. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 274, p. 1-8, 2000.
- 21 OVEÇOCLU, M. L. et al. **Microstructural characterization and crystallization kinetics of (1-x)TeO₂-zLiCl (x=0.6-0.4 mol) glasses**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 177-183, 2001.

- 22 TORRES, F.; BENINO, Y.; KOMATSU, T. **Mechanical and elastic properties of transparent nanocrystalline TeO₂ based glass-ceramics.** Journal of materials science, v. 36, p. 4961-4967, 2001.
- 23 YOUSEF, E.; HOTZEL, M.; RUSSEL, C. **Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasse in the system TeO₂-ZnF₂-WO₃.** Journal of Non-crystalline Solids, v. 342, p. 82-88, 2004.
- 24 MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. **TeO₂-BaO-SrO-Nb₂O₅ glasses: a new glass system for waveguide devices application.** Journal of Non-crystalline Solids, v. 341, p. 86-92, 2004.
- 25 KUMAR, K.; RAI, S. B.; RAI, D. K. **Enhancement of luminescence properties in Er³⁺ doped TeO₂-Na₂O-PbX (x= O and F) ternary glasses.** Spectrochimica Acta Part A, v. 66, p. 1052-1057, 2007.
- 26 ALMEIDA, R. et al. **Eu³⁺ luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures.** Optics Communications, v. 281, p. 108-112, 2008.
- 27 PAVANI, P. G.; SURESH, S.; MOULI, V. C. **Studies on boron cadminum tellurite glasses.** Optical Materials, v. 34, p. 215-220, 2011.
- 28 TATAR, D.; OVEÇOĞLU, M. L.; OZEN, G. **Effects of CdF₂ and WO₃ additions on the microstructural and thermal properties of TeO₂-CdF₂-WO₃ glass system.** Ceramics International, v. 38, p. 1927-1935, 2012.
- 29 MOSNER, P.; VOSEJPKOVA, K.; KOUDELKA, L. **Thermal properties and stability of TeO₂ containing phosphate glasses.** Thermochemica Acta, v. 522, p. 155-160, 2011.
- 30 SOURI, D. **Study of the heating rate effect on the glass transition properties of (60-x) V₂O₅-xSb₂O₃-40TeO₂ oxide glasses using differential scanning calorimetry (DSC).** Measurement, v. 44, p. 2049-2053, 2011.
- 31 SOURI, D. **Investigation of glass transition temperature in (60-x)V₂O₅-40TeO₂-xNiO glasses at different heating hates.** Journal Material Science, v. 46, p. 6998-7003, 2011.

32 RAO, N. N. et al. **Dc field induced optical effects in $\text{ZnF}_2\text{-PbO-TeO}_2\text{:TiO}_2$ glass ceramics.** *Ceramics International*, v. 38, p. 2551-2562, 2012.

33 RAO, N. N. et al. **Piezoelectric and elastic properties of $\text{ZnF}_2\text{-PbO-TeO}_2\text{:TiO}_2$ glass ceramics.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, p. 702-710, 2012.

34 SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. **Part 2. ^{125}Te nmr study of $\text{M}_2\text{O-TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 243, p. 13-25, 1999.

35 DUTTON, W. A.; COOPER, C. **The oxides and oxyacids of tellurium.** *Noranda Research Centre*, v. 1, p. 657-675, 1966.

36 BRADDY, G. W. **Structure of tellurium Oxide Glass.** *Journal of Chemical Physics*, v. 27, p. 300-303, 1957.

37 WAZER, J.R.V. **Phosphorus and its compounds.** *Interscience*, v. 1, p. 5, 1958.

38 KULKARNI, A. R.; SUNDAR, H. G. K.; ANGELL, C. A. **High fluoride ion conduction and conductivity maxima in the glassy system $\text{PbF}_2\text{-MnF}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$.** *Solid State Ionics*, v. 24, p. 253-257, 1987.

39 ZHU, D.; ZHOU, W.; ZHAO, H. **Glass formation in the $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ system.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 270, p. 278-282, 2000.

40 MUSINU, A. et al. **Short-range order of zn and cu in methaphosphate glasses by x-ray diffraction.** *Journal of Non-Crystalline solids*, v. 111, p. 221-227, 1989.

41 SUDARSAN, V.; KULSHRESHTHA, S. K. **Study of structural aspects of $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ glasses.** *Journal of Non-Crystalline solids*, v. 286, p. 99-107, 2001.

42 DAY, D.E.; WU, Z.; RAY, C.S.; HRMA, P. **Chemically durable iron phosphate glass wasteforms.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 241, p. 1-12, 1998.

43 VOGEL, J.; WANGE, P. **Effect of composition changes on the structure and properties of phosphate glasses in the pyrophosphate region.** *Glastechnische berichte-glass science and technology*, v. 70, p. 23, 1997.

44 DOWEIDAR, H. et al. **Infrared spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ glasses.** Vibrational Spectroscopy, v. 37, p. 91-96, 2005.

45 CICUÉNDEZ, M. et al. **New nanocomposite system with nanocrystalline apatite embedded into mesoporous bioactive glass.** Chemistry of Materials, v. 24, p. 1100-1106, 2012.

46 LI, J. et al. **In vitro biocompatibility study of calcium phosphate glass ceramic scaffolds with different trace element doping.** Materials Science and Engineering C, v. 32, p. 356-363, 2012.

47 LIN, C.; CHEN, S. **Effects of $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ ratio on the structure and elastic properties of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ bioglasses.** Journal Materials Science, v. 23, p. 245-258, 2012.

48 SUBBALAKSHMI, P.; VEERIAH, N. **Study of $\text{CaO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass system by dielectric properties, ir spectra and differential thermal analysis.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 298, p. 89-98, 2002.

49 ZACHARIASEN, W.H. **The atomic arrangement in glass.** Journal of American Chemical Society, v. 54, p. 3841-3851. 1932.

50 GHUSSN, L. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos e ferrofosfatos utilizados como meio para imobilização de U_3O_8 .** 2005. 127f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - USP, São Paulo, 2005.

51 BROW, R. K.; CLICK, C. A.; ALAM, T. M. **Modifier coordination and phosphate glass networks.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 274, p. 9-16, 2000.

52 CASSANJES, F. C. **Síntese e Caracterização de vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,5(\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O})$.** 1999. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 1999.

53 SANTA-CRUZ, P.A. **Développement, Étude Structurale et Spectroscopie de Vitrocéramiques Transparentes à dopage localisé em vue d'Application Laser.** 1995. 168 f. Tese (Doutorado em Física) - Université de Paris-Sud Orsay, Orsay, 1995.

54 ALLAIN, J. Y.; MONERIE, M.; POIGNANT, H. **Blue upconversion fluorzirconate fiber laser.** Electronics Letters, v. 26, p. 166-168, 1990.

55 OVEÇOĞLU, M.L. et al. **Microstructural characterization of (1-x)TeO₂-xPbF₂ (x=0,10 and 0,25 mol) glasses.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 1801-1804, 2007.

56 KABALCI, I. et al. **Thermal study and linear optical properties of (1-x)TeO₂-xPbF₂ (x=0,10, 0,15 and 0,25 mol) glasses.** Journal of Alloys and Compounds, v. 419, p. 294-298, 2008.

57 KUMAR, K.; RAI, S.B., RAI, D.K. **Enhancement of luminescence properties in Er³⁺ doped TeO₂-Na₂O-PbX (X= O and F) ternary glasses.** Spectrochimica Acta Part A, v. 66, p. 1052-1057. 2007.

58 XU, S. et al. **Composition dependent upconversion of Er³⁺ doped PbF₂-TeO₂ glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 336, p. 230-233, 2004.

59 SHIOYA, K. et al. **Optical properties of transparent glass-ceramics in K₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 189, p. 16-24, 1995.

60 KIM, H. G.; KOMATSU, T. **Fabrication and properties of transparent glass-ceramics in Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ system.** Journal of Materials Science Letters, v. 17, p. 1149-1151, 1998.

61 YU, C. et al. **New transparent Er³⁺ doped oxyfluoride tellurite glass ceramic with improved near infrared and up-conversion fluorescence properties.** Materials Letters, v. 61, p. 3644-3646, 2007.

62 JHA, A.; JOSHI, P.; SHEN, S. **Effect of nano-scale crystal field on the broadening of Er³⁺ emission in sodium tellurite glass ceramics.** Optics Express, v. 16, p. 13526-13533, 2008.

63 YU, C.; HE, D.; WANG, G. **Enhancement of up-conversion luminescence properties in Yb³⁺/Tm³⁺/Er³⁺ tri-doped transparent oxyfluoride tellurite glass ceramics.** Chinese Optics Letters, v. 08, p. 197-198, 2010.

64 HU, X.; et al. **Processing and characterization of transparent TeO₂-Bi₂O₃-ZnO glass ceramics.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, p. 3648-3653, 2011.

65 TATAR, D. et al. **Glass transition and crystallization of 0.8TeO₂-0.2CdF₂ glass.** Journal of the European Ceramic Society, v. 29, p. 329-335, 2009.

66 IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.** 2. ed. Araraquara: Giz, 2004. p. 10-79.

67 GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis.** 2. ed. Iowa: Blackwell, 2008. p. 1-86.

68 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds part A: Theory and applications in inorganic chemistry.** 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p. 1-8.

69 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho.** 2. ed. Araraquara: Editora UNESP, 1996. p. 15-40.

70 SALA, O. et al. **Espectroscopia molecular - princípios e aplicações.** 2. ed. São Paulo: Editora USP, 1984. p. 10-30.

71 MACHADO, F. S. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS.** 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

72 MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho.** 2011. 226 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 2011.

73 SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 70-77.

74 BROW, R. K.; CLICK, C. A.; ALAM, T. M. **Modifier coordination and phosphate glass networks.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 274, p. 9-16, 2000.

75 GUPTA, P. K. **Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 195, p. 158-164, 1996.

76 MARHAG, C. et al. **Thermodynamique des melanges binaires $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ Diagramme de phases et étude thermodynamique du liquide.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 74, p. 275–285, 2003.

77 COZAR, O.; MAGDAS, D. A.; NASDALA, L. **Raman spectroscopic study of some lead phosphate glasses with tungsten ions.** Journal of Crystalline Solids, v. 352, p. 3121, 2006.

78 KIRKPATRICK, R.J.; BROW, R.K. **Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses- a review.** Solid State Nuclear Magnetic Resonance, v. 5, p. 9, 1995.

79 RAY, N.H. **Oxide glasses of very low softening point-study of potassium lead phosphate glasses by Raman spectroscopy.** Glass Technology, v. 16, p. 107, 1975.

80 NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J. **Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses.** Journal of Chemical Physics, v. 71, p. 2739, 1979.

81 TSUCHIDA, J. E. et al. **Lead and aluminum bonding in Pb-Al metaphosphate glasses.** Inorganic Chemistry, v. 47, p. 693, 2008.

82 FERNANDES, R.G. et al. **Glasses and glass-ceramics in the oxyfluoride ternary system $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$.** Journal of Non- Crystalline Solids, v. 557, p. 3347, 2011.

83 MALLAWANY, R. A. El-. **Theoretical and Experimental ir spectra of binary rare earth tellurite glasses.** Infrared Physics, v.29, p. 781-785, 1989.

84 DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOV, J. **IR spectra and structures of tellurite glasses.** Journal of Materials Science, v. 18, p. 1353, 1983.

85 PAVANI, P. G.; SADHANA, K.; MOULI, V. C. **Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses.** Physica B, v. 406, p. 1242–1247, 2011.

86 KHAFAGY, A.H. et al. **Studies some mechanical and optical properties of: $(70-x)\text{TeO}_2+15\text{B}_2\text{O}_3+15\text{P}_2\text{O}_5+x\text{Li}_2\text{O}$ glasses.** Journal of Non- Crystalline Solids, v. 354, p. 3152, 2008.

87 BOBOVICH, Y. **The combination scattering spectrum of barium orthotitanate.** *Optika i spektroskopiya*, v. 13, p. 459, 1962.

88 MOSNER, P. et al. **Structure and properties of ZnO–B₂O₃–P₂O₅–TeO₂ glasses.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 124, p. 732-737, 2010.

89 HU, L.; JIANG, Z. **Properties and structures of TeO₂ based glasses containing ferroelectric components.** *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 37, p. 19-21, 1996.

90 COZAR, O.; MAGDAS, D. A.; NASDALA, L. **Raman spectroscopic study of some lead phosphate glasses with tungsten ions.** *Journal of Crystalline Solids*, v. 352, p. 3121, 2006.

91 KIRKPATRICK, R.J.; BROW, R.K. **Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review.** *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 5, p. 9, 1995.

92 RAY, N.H. **Oxide Glasses of very low softening point-study of potassium lead phosphate glasses by raman spectroscopy.** *Glass Technology*, v. 16, p. 107, 1975.

93 NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J. **Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses.** *Journal of Chemical Physics*, v. 71, p. 2739, 1979.

94 TSUCHIDA, J. E. et al. **Lead and Aluminum bonding in Pb-Al Metaphosphate Glasses.** *Inorganic Chemistry*, v. 47, p. 693, 2008.

95 BERTHEREAU, A. et al. **Determination of local geometries around tellurium in TeO₂-Nb₂O₅ and TeO₂-Al₂O₃ oxide glasses by xanes and exafs: investigation of electronic properties of evidenced oxygen clusters by ab initio calculations.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 126, p. 143, 1996.

96 CUEVAS, R. F. et al. **Preparation and characterization of tellurium oxide based glass: Li₂O-TiO₂-TeO₂ system.** *Journal of Non- Crystalline Solids*, v. 191, p. 107-114, 1995.

97 STRANFORD, G.T.; CONDRATE, R.A.; CORNILSEN, B.C. **The raman spectrum of alpha-zinc pyrophosphate.** Journal of Molecular Structure, v. 71, p. 2739, 1981.

98 JUNIOR, E. I. **Estudo da cinética de cristalização de vidro teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$.** 2005. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Unesp, Ilha Solteira, 2005.

99 ZANOTTO, E. D.; GUIMARÃES, L. M. **Cristalização e taxa crítica de resfriamento para a vitrificação poli (sebacato de decametileno).** Química Nova, v. 26, p. 202-207, 2003.

100 KISSINGER, H. E. **Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis.** Journal of research of the national bureau of standards, v. 57, p 217-221, 1956.

101 LEE, S. W. et al. **Activation energy of crystal growth in PbTiO_3 glass using differential thermal analysis.** Journal of non crystalline solids, v. 248, p. 127-136, 1999.

102 MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F. **Nucleation in glass and differential thermal analysis.** Journal of Materials Science, v. 16, p. 341-344, 1981.

103 AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. **Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reaction using a modification of the Kissinger method.** Journal of Thermal Analysis, v. 13, p. 283-292, 1978.