

MAURO LUCIANO BAESSO

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese
defendida pelo aluno e
aprovada pela Comissão
Julgadora. 13/09/90 E.C.A.*

**APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA
FOTOACÚSTICA E RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO ESTUDO DE
VIDROS ESPECIAIS E METAFOSFATO DE FERRO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

1990

MAURO LUCIANO BAESSO

**APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA
FOTOACÚSTICA E RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO ESTUDO DE
VIDROS ESPECIAIS E METAFOSFATO DE FERRO**

Orientador:

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

**Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb
Wataghin da UNICAMP para obtenção do
título de Doutor em Física.**

Agosto – 1990

À Cida e à
minha mãe Lúcia

Agradecimentos

- Ao professor Dr. Edson Corrêa da Silva por sua dedicada orientação apoio e amizade.
- Ao professor Dr. Helion Vargas pela essencial participação neste trabalho, e também pelo apoio.
- Aos professores: Dr. Luis C.M. Miranda e Dr. Flávio C.G. Gandra pelas contribuições e sugestões nos trabalhos.
- Ao professor Dr. Fernando Galembeck e ao Pompeu pelo fornecimento e discussões dos resultados das amostras de metafosfato de ferro.
- Ao Guilherme, Sr. Camarguinho e Ângela do IBC - Núcleo Técnico de Campinas, pelo fornecimento e auxílio na preparação das amostras de café.
- À Dra. Zoraide Arguello por permitir a utilização das amostras de vidro, preparadas durante o mestrado sob sua orientação.
- Aos pós-graduandos do grupo, Valéria, Ossamu, Bento, Norberto, Neto e Mansanares pela amizade que proporcionou um excelente ambiente de trabalho, e também pela ajuda em todas as fases desta tese. Em especial ao Bento, Mansanares, Norberto e Valéria pelo apoio e compreensão durante minha familiarização com o grupo.
- Ao Prof. Curt, Dinah e ao Alexandre pela ajuda no laboratório.
- Ao Marcos, Facin, Joca e Sasaki pela amizade.
- À Conceição pela edição do texto.

- Às famílias Baesso e Mesquita pelo apoio.
- À CAPES e à UEM pelo apoio financeiro
- Ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá pelo afastamento concedido a partir de Março de 1990, que permitiu a redação final deste trabalho.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo

Neste trabalho a espectroscopia fotoacústica e a ressonância paramagnética eletrônica foram utilizadas para estudar vidros soda lime dopados com íons metálicos, e metafosfato de ferro. Complementarmente a metodologia foi aplicada a estudos do café torrado.

Para os vidros, além do estudo do comportamento óptico e da estrutura local dos dopantes, a espectroscopia fotoacústica (através do método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico) foi utilizada para separar as contribuições para o espectro de cada íon absorvedor, em amostras dopadas com dois íons metálicos. Foram determinados também os tempos de relaxação não radiativos e os tempos de difusão térmica de cada íon absorvedor na amostra.

No estudo do metafosfato de ferro as duas técnicas foram utilizadas para acompanhar a evolução das fases amorfo-cristalinas deste material em função da temperatura de tratamento térmico. Os resultados foram comparados com os de raio-X e foram complementares, indicando a presença de pelo menos quatro sítios do íon Fe^{3+} no material.

Para o café, a *RPE* foi utilizada para acompanhar o seu envelhecimento quando torrado e armazenado em embalagens de polietileno, e também para a tentativa de identificação do tipo de café responsável pela qualidade das bebidas.

Observamos que a utilização da ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica, simultaneamente, permitiu a obtenção de informações consistentes sobre os materiais estudados.

Summary

Doped soda lime glasses are investigated using both electron spin resonance (*ESR*) and photoacoustic techniques (*PAS*). We have used the single-modulation - frequency phase resolved photoacoustic technique to resolve the absorption spectra of different constituents of a sample measuring their corresponding nonradiative relaxation times. This is demonstrated using $MnO_2-Fe_2O_3$ and $CoO-Fe_2O_3$ doped soda lime silica glass samples. To understand the observed changes of the optical spectra as a function of the metallic ion concentration we also studied the *ESR* spectra of our samples.

The crystallization of iron (III) methaphosphate under heat treatment is also investigated using both the *ESR* and *PAS* techniques. The results indicate at least one amorphous and three crystalline sites for the Fe^{3+} ion. The conclusions drawn agrees very well with those obtained by X-ray diffraction. The optical absorption spectra were obtained by the *PAS* method and the absorption bands associated with Fe^{3+} ion are presented with the repective transition.

In Appendix three the use of *ESR* for the determination of staling of roast coffee in polyethylene bag packs is demonstrated. On the basis of the *ESR* results an ageing velocity is defined, which allows for the quantification of the staling of roast coffee.

ÍNDICE

Apresentação

Capítulo – 1

Técnicas Utilizadas: Generalidades

1.1 – Espectroscopia Fotoacústica	4
1.1.1 - Caracterização Óptica das Amostras	6
1.1.2 - Caracterização Térmica da Amostras	8
1.1.3 - Sinal Fotoacústico.....	8
1.1.4 - Dependência da Intensidade do Sinal com Frequência de Modulação	11
1.1.5 - Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica.....	13
1.2 – Ressonância Paramagnética Eletrônica	13

Capítulo – 2

Estudo de Vidros Especiais Através da *RPE* e da *PAS*

2.1 – Absorção Óptica em Vidros	21
2.1.1 - Teoria do Campo Ligante	22
2.2 – Comportamento Paramagnético dos Metais de Transição em Vidros	30
2.3 – Preparação das Amostras	34
2.4 – Resultados e Discussões	35
2.4.1 - Cromo	36
2.4.2 - Vanádio	38

2.4.3 - Manganês	40
2.4.4 - Ferro	42
2.4.5 - Cobalto.....	45
2.4.6 - Níquel.....	47
2.4.7 - Cobre	49
Conclusões	51

Capítulo – 3

Estudo de Vidros Dopados com Dois Íons Metálicos Através da Fase do Sinal Fotoacústico

3.1 – Método de Separação dos espectros na Fase do Sinal Fotoacústico ($MS\Phi$).....	52
3.1.1 - Montagem Experimental.....	55
3.1.2 - Resultados e Discussões.....	58
3.2 – Determinação dos Tempos de Relaxação não Radiativo e dos Tempos de Difusão Térmica	63
Conclusões	69

Capítulo – 4

Metafosfato de Ferro

4.1 – Preparação das Amostras.....	70
4.2 – Resultados e Discussões.....	73
Conclusões	83

Capítulo – 5

Conclusões Finais e Perspectivas de Estudo

Apêndice – 1

Ressonância Paramagnética Eletrônica do Íon Cr^{3+} num Campo Cristalino de Simetria Cúbica

Apêndice – 2

Determinação da Expressão da Fase do Sinal Fotoacústico para o Mecanismo de Expansão Térmica da Amostra

Apêndice – 3

Estudo do Café Torrado Através da *RPE*

3.1 – Estudo do envelhecimento do Café Torrado em Função da

Armazenagem 104

3.1.1 - Preparação das Amostras e Medidas 106

3.1.2 - Resultados e Discussões 107

Conclusões 116

3.2 – Determinação da Qualidade da Bebida do Café através da *RPE* 117

3.2.1 - Preparação das Amostra e Medidas 119

3.2.2 - Resultados e Discussões 119

Conclusões 123

Referências Bibliográficas..... 124

Apresentação

O desenvolvimento de novos materiais, motivado por suas aplicações científicas e tecnológicas, vem cada vez mais sendo intensificado. Dentre estes materiais destacam-se: vidros, cerâmicas, semicondutores, supercondutores, polímeros, os materiais magnéticos, etc. Além disso, o estudo de materiais biológicos incluindo metodologia física tem merecido especial atenção.

Os vidros, materiais estudados neste trabalho, embora existam desde cerca de 3000 a.C, somente neste século passaram a ser utilizados em aplicações tecnológicas especiais. Isto ocorreu devido à evolução e sistematização dos métodos de análise, que permitiram a descoberta de inúmeras propriedades deste estado da matéria.

Os materiais biológicos, embora apresentem maior complexidade estrutural, devido ao grande número de substâncias em sua composição, também podem ser estudados através de suas propriedades físicas e químicas. Origina-se assim um intercâmbio interdisciplinar muito promissor.

Por outro lado, a utilização simultânea de várias técnicas pode auxiliar na análise da estrutura local e das possíveis transformações que estes materiais apresentam. Em particular, a ressonância paramagnética eletrônica (*RPE*) e a espectroscopia fotoacústica (*PAS*) permitem o estudo de sistemas que apresentam centros paramagnéticos, radicais livres, íons metálicos e defeitos, com um potencial muito grande na identificação dos sítios e suas transformações.

Neste trabalho utilizaremos a *PAS* e a *RPE* para estudar três materiais:

- vidros soda lime sílica dopados com íons da primeira série dos metais de transição (vidros especiais),
- metafosfato de ferro e
- café

As amostras de vidro estudadas foram preparadas e analisadas com relação a suas propriedades ópticas de transmissão (variação de concentração dos dopantes, mistura de íons diferentes, homogeneidade, etc.) com o objetivo de se obter filtros de absorção óptica para o visível, em estudo anterior⁽¹⁾. O objetivo deste trabalho é dar continuidade à caracterização destes vidros através da *RPE* e da *PAS*. Primeiramente, as técnicas serão utilizadas para identificação dos estados de oxidação desses íons e de sua estrutura local a partir das bandas de absorção óptica e das linhas de ressonância apresentadas. Em seguida, será apresentado o método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico (*MSΦ*) para o estudo de amostras de vidro dopadas com dois íons metálicos, além da determinação do tempo de relaxação não radiativo e do tempo de difusão térmica de cada íon absorvedor na amostra.

No que se refere ao metafosfato de ferro, trata-se de um material obtido a partir do método de coprecipitação, no Instituto de Química da UNICAMP, com o objetivo final de obter-se um vidro transparente para o visível. Nosso interesse neste material é acompanhar, através da *RPE* e da *PAS*, as mudanças estruturais sofridas pelo íon Fe^{3+} em função do tratamento térmico. Nestas mudanças a evolução das fases amorfo-cristalinas serão investigadas.

No estudo do café temos dois objetivos: O primeiro é acompanhar através da *RPE*, o envelhecimento do café torrado em função do tempo de estocagem em embalagens de polietileno, a partir da evolução do número de radicais livres. No segundo estudo, daremos continuidade à tentativa de identificação dos tipos de café responsáveis pela qualidade das bebidas de acordo com a quantidade de radicais livres gerados na torração⁽²⁾.

Na ordem de apresentação teremos:

Capítulo 1 - Generalidades sobre a *RPE* e a *PAS*.

Capítulo 2 - Estudo das propriedades ópticas e magnéticas dos vidros dopados.

Capítulo 3 - Uso do método de separação do espectro na fase do sinal fotoacústico para a separação da contribuição de cada íon absorvedor em misturas binárias, além da determinação dos tempos de relaxação.

Capítulo 4 - Metafosfato de ferro

Capítulo 5 - Conclusões finais e perspectivas de estudo.

Apêndice 1 - Previsão teórica do fator g do íon Cr^{3+} .

Apêndice 2 - Determinação da expressão da fase do sinal fotoacústico para o mecanismo de expansão térmica da amostra.

Apêndice 3 - Estudos em Café

Capítulo 1

1 Técnicas Utilizadas: Generalidades

Introdução

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre a espectroscopia fotoacústica e a ressonância paramagnética eletrônica, que são as técnicas principais utilizadas no decorrer deste trabalho⁽³⁻⁷⁾.

1.1 Espectroscopia Fotoacústica

Embora tenha sido descoberto em 1880, o efeito fotoacústico só foi utilizado em experimento, e mesmo assim para gases, em 1930, devido ao desenvolvimento de microfones sensíveis. Para sólidos, sua utilização só ocorreu a partir de 1973 através de Parker⁽⁸⁾ e Rosencwaig-Gersho⁽⁹⁾ que desenvolveram as bases teóricas e experimentais do efeito.

A espectroscopia fotoacústica (*PAS*), caracteriza-se pela incidência de uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, sobre uma amostra situada numa câmara fechada contendo um gás, por exemplo o ar, conforme mostra a Figura (1). Na absorção desta radiação o aquecimento periódico produz uma variação de pressão no gás que é detectada através de um microfone, resultando no sinal fotoacústico.

Uma vez que o sinal gerado depende das propriedades ópticas e térmicas das amostras, passaremos a discutí-las:

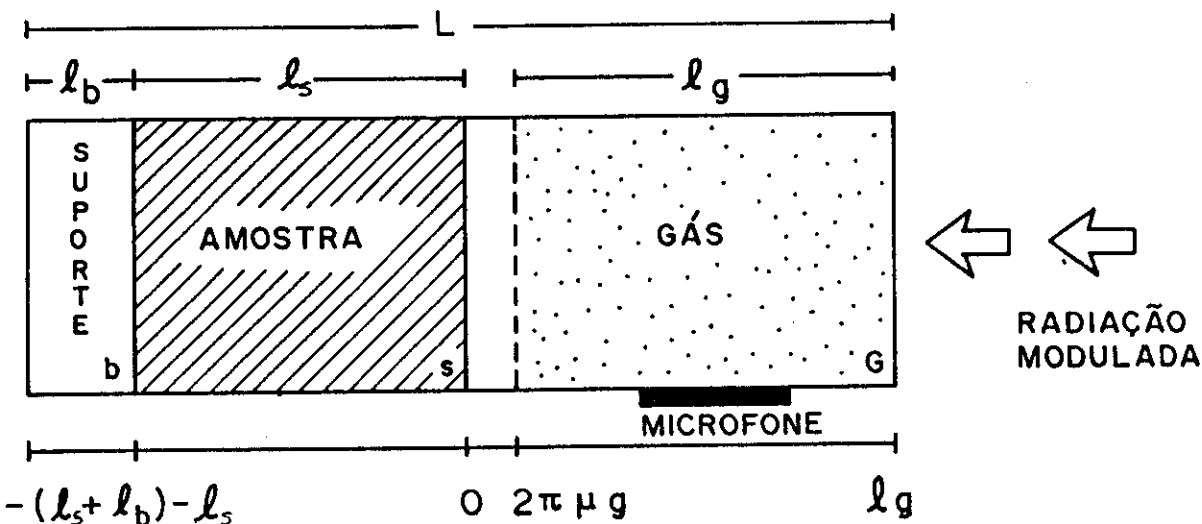


Fig.-1 Desenho esquemático da célula fotoacústica em uma dimensão.

onde, $\mu_g \rightarrow$ comprimento de difusão térmica do gás; $\mu_g = \sqrt{\frac{2\alpha_g}{\omega}}$

$l_s \rightarrow$ espessura da amostra

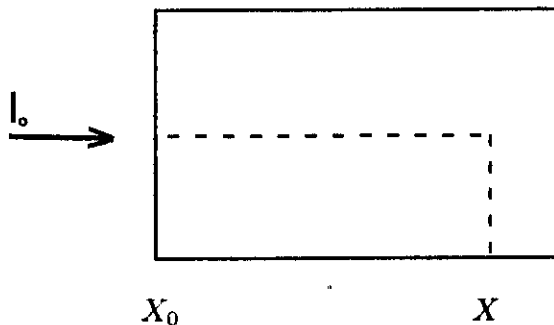
$l_b \rightarrow$ comprimento do suporte

$l_g \rightarrow$ comprimento do gás

$L \rightarrow$ comprimento da célula.

1.1.1 Caracterização Óptica das Amostras

O coeficiente de absorção óptica $\beta(\lambda)$ é quem define o comportamento óptico de um dado material. Sua definição pode assim ser representada:



onde: - I_0 é a intensidade da radiação incidente.

$$\frac{dI}{dX} = -\beta(\lambda)I \Rightarrow I(X) = I_0 \exp \left[-\beta(X - X_0) \right]$$

- $I(X)$ é a intensidade da radiação para uma dada profundidade X .

O comprimento de absorção óptica l_β , é definido como sendo a profundidade X na qual a intensidade da radiação cai a $1/e$ de I_0 . Isto porque somente dentro dessa profundidade o calor gerado tem valor significativo. Assim,

$$\beta(\lambda)l_\beta(\lambda) = 1 \Rightarrow l_\beta(\lambda) = \frac{1}{\beta(\lambda)}$$

De maneira aproximada, para um dado comprimento de onda pode-se classificar uma amostra de espessura l_s numa das categorias:

$l_s \gg l_\beta$ opaca

$l_s \approx l_\beta$ absorvedora

$l_s \ll l_\beta$ transparente

A Figura (2) ilustra estas três situações.

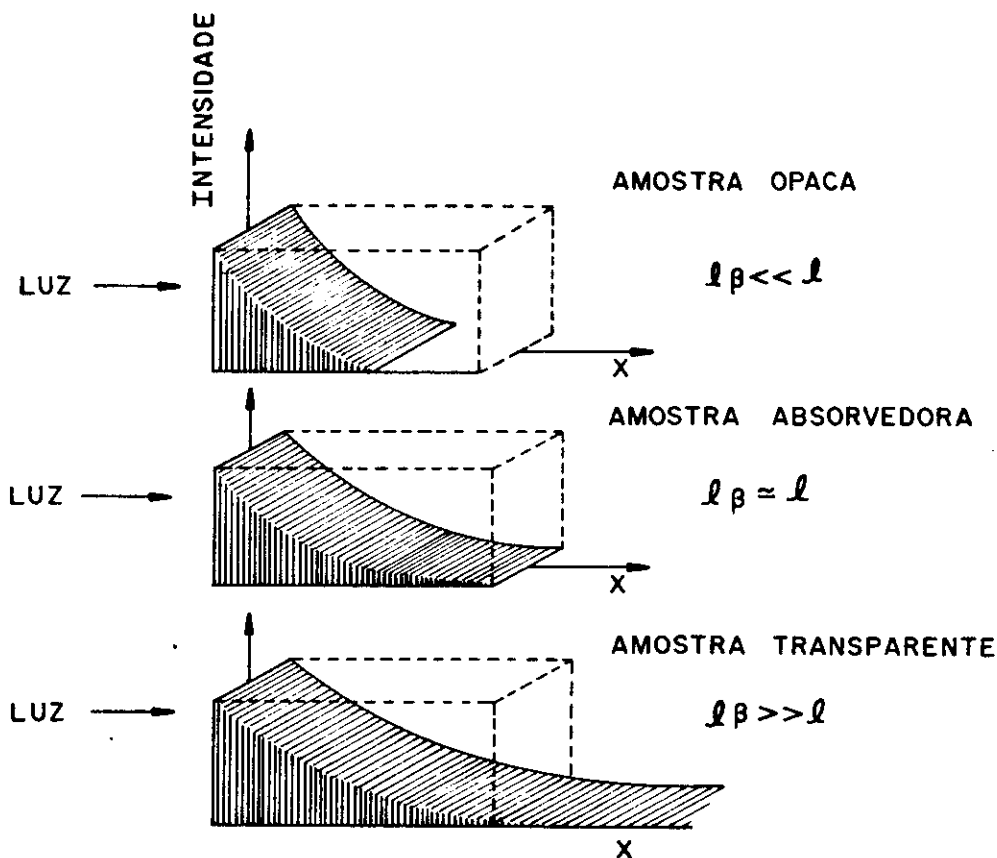


Fig.-2 Absorção óptica: A absorção óptica é determinada pela distância l_β que a luz penetra na amostra. Como o calor gerado em um ponto depende da luz nele incidente, mais calor será gerado nas proximidades da superfície da amostra.

onde,

$l_\beta \rightarrow$ comprimento de absorção óptica

$l_s \rightarrow$ espessura da amostra

1.1.2 Caracterização Térmica das Amostras

Analogamente ao comprimento de absorção óptica l_β , o comprimento de difusão térmica μ_s é definido como sendo a profundidade do ponto que, ao gerar calor, produz oscilação térmica cuja amplitude cai a $1/e$ na superfície da amostra. Sua expressão é:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha_s}{\omega}}$$

$\alpha_s \rightarrow$ difusividade térmica

$f \rightarrow$ frequência de modulação; $f = \frac{2\pi}{\omega}$

$\mu_s \rightarrow$ comprimento de difusão térmica da amostra

Para uma dada frequência de modulação, uma amostra pode ser classificada termicamente da seguinte forma:

$l_s \gg \mu_s$ termicamente grossa.

$l_s \ll \mu_s$ termicamente fina.

1.1.3 Sinal Fotoacústico

O sinal fotoacústico pode ser gerado basicamente por três processos: Difusão térmica, expansão térmica e efeito termoelástico.

- a) No processo de difusão térmica o calor gerado na amostra devido à absorção da radiação se difunde através dela e é transferido para o gás, fazendo com que uma pequena camada deste sofra expansão e funcione como um pistão acústico. Neste mecanismo a transferência do calor gerado na amostra para o gás depende da difusividade térmica do material. A Figura (3) mostra o comportamento da difusão térmica de um determinado ponto da amostra ao

ser aquecido pela absorção da luz. O calor se difunde para outros pontos que sofrerão aumento e diminuição de temperatura, semelhante a um pulso.

- b) No processo de expansão térmica o aumento de temperatura devido à absorção de radiação faz com que a amostra como um todo sofra expansão e consequente contração, de modo que a superfície que está em contato com o gás gere um sinal fotoacústico. Neste caso, a intensidade do sinal depende do coeficiente de expansão térmica do material.
- c) O efeito termoelástico apresenta um comportamento análogo ao processo de expansão térmica, ocorrendo quando as bordas da amostra estão presas ao suporte, ou quando há um gradiente de temperatura na espessura da amostra. Nesta situação, sendo maior a absorção da radiação próxima à superfície, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade, haverá um gradiente de temperatura na amostra que fará com que planos situados em profundidades diferentes sofram dilatações térmicas distintas. Assim ocorrerá dilatação térmica periódica no plano, que resulta em vibração normal a este plano. Esta vibração gera o sinal acústico no gás. Neste processo de geração de sinal, a transferência de energia para o gás também depende do coeficiente de expansão térmica do material.

De um modo geral, os três processos comentados distinguem-se também por ser o de difusão térmica dominante em baixa frequência de modulação, enquanto o de expansão térmica e o efeito termoelástico predominam para frequências mais altas.

A detecção do sinal acústico é feita por um microfone ligado à câmara de gás através de um duto. Este sinal é pré-amplificado e depois transferido a um amplificador sintonizado ("Lock-in"), que fornece a intensidade e a fase do sinal

fotoacústico em relação a um sinal de referência enviado pelo modulador mecânico da radiação ("chopper").

Para estudos espectroscópicos, o sinal fotoacústico deve ser normalizado pelo espectro de emissão da lâmpada, uma vez que esta não emite igualmente em todos os comprimentos de onda.

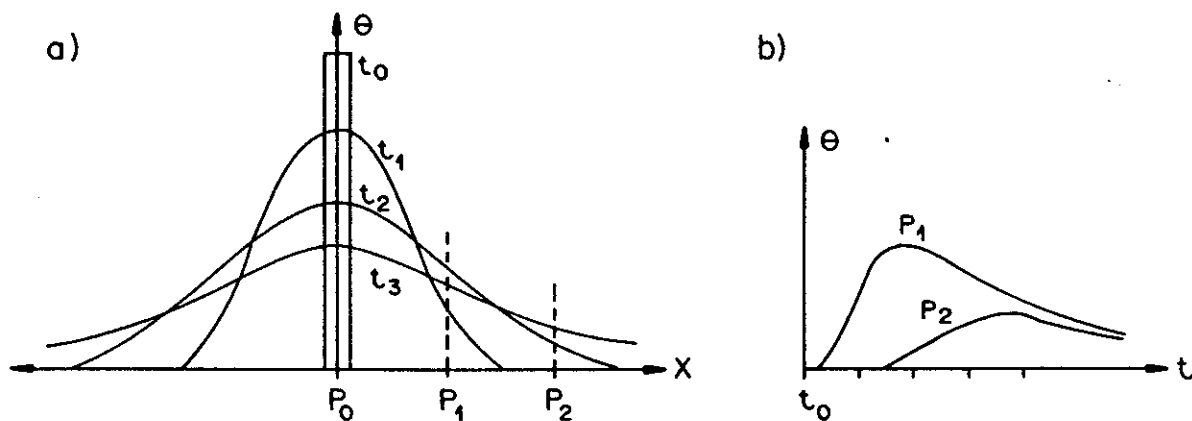


Fig.-3 Difusão térmica de um pulso. a) Distribuição espacial da temperatura, em função do tempo, devido à difusão térmica a partir de um pulso em P_0 . b) Variação da temperatura nos pontos P_1 e P_2 , mostrando que quanto mais longe de P_0 , mais dispersa e menos intensa é a variação da temperatura. (extraído da ref.4)

1.1.4 Dependência da Intensidade do Sinal com a Frequência de Modulação

A intensidade do sinal fotoacústico depende da frequência de modulação. Por outro lado, a frequência de modulação varia com o tipo de material estudado, de acordo com suas propriedades ópticas e térmicas. A relação entre o sinal e a frequência define o mecanismo dominante responsável pela geração do sinal fotoacústico.

Como exemplo, conforme ilustra a Figura (4), suponhamos que o sinal seja gerado através do processo de difusão térmica e a amostra seja termicamente fina com $l_\beta > l$ ou termicamente grossa com $l_\beta > \mu$, para uma dada região de comprimento de onda considerado. Obtém-se um espectro resolvido ao fazer-se uma varredura nestes comprimentos de onda, uma vez que o sinal acústico será gerado por uma camada de espessura constante, revelando assim, a capacidade da amostra em converter a radiação incidente em calor.

No entanto, se a amostra é termicamente fina com $l_\beta < l$, ou termicamente grossa $l_\beta < \mu$, conforme demonstra a Figura (5), praticamente toda radiação incidente contribui para o sinal acústico e o espectro obtido é dito saturado. Na verdade, nesse caso, não se obtém a capacidade da amostra em converter radiação incidente em calor de forma diferenciada em função dos comprimentos de onda, mas sim, o espectro de emissão da fonte de radiação.

Para as amostras termicamente finas ou com espectros saturados, a intensidade do sinal é sempre proporcional a ω^{-1} , onde ω é a frequência de modulação. Porém, para amostras termicamente grossas, com espectros resolvidos, esta intensidade é proporcional a $\omega^{-3/2}$.

Por outro lado, na expansão térmica e no efeito termoelástico a intensidade do sinal tem em geral dependência igual a ω^{-1} .

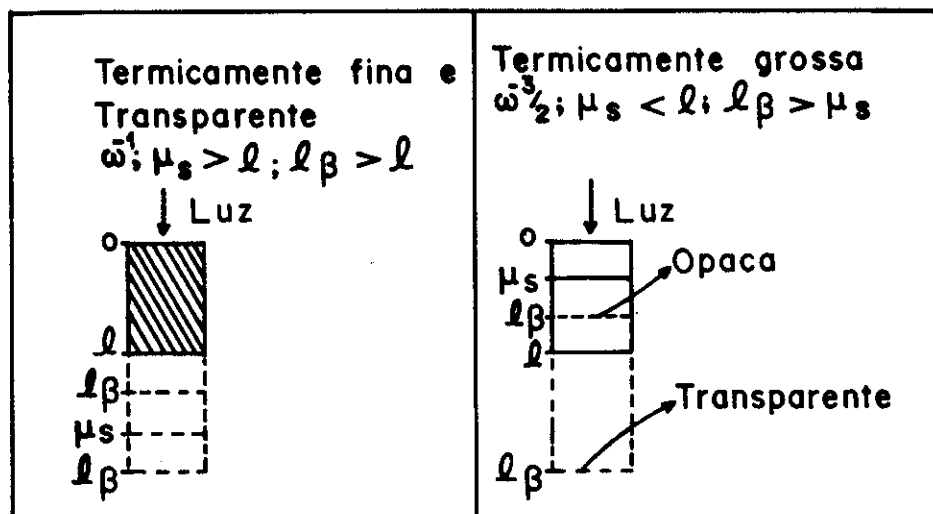


Fig.-4 Classificação das amostras quanto às suas propriedades ópticas e térmicas: Espectro resolvido. A quantidade de amostra que gera o sinal não muda com λ .

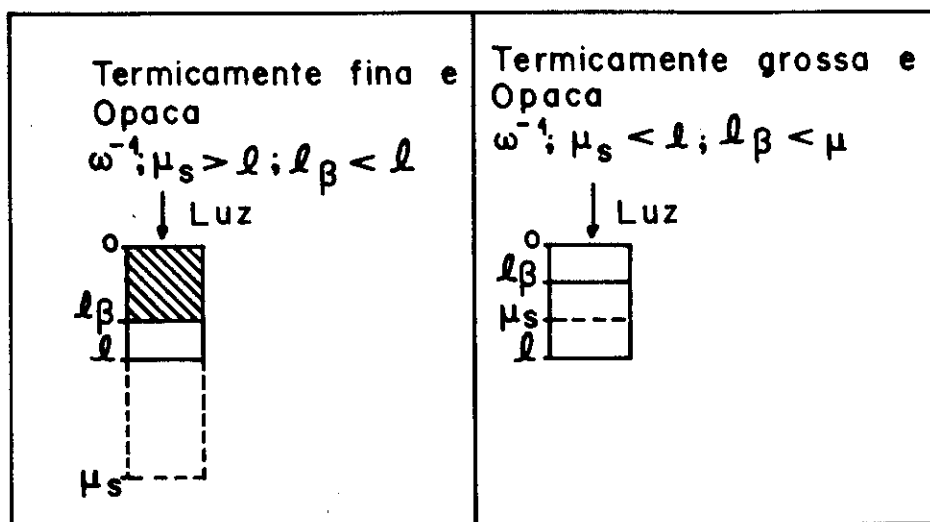


Fig.-5 Classificação das amostras quanto às suas propriedades ópticas e térmicas: Espectro saturado. A quantidade de amostra que gera o sinal muda com λ .

1.1.5 Vantagens da Espectroscopia Fotoacústica

Dentre as vantagens que a *PAS* apresenta com relação à espectroscopia óptica convencional, podemos destacar:

1. A possibilidade de realização de espectroscopia numa ampla faixa do espectro eletromagnético sem mudança do detector.
2. É uma medida direta da absorção, de modo que a luz transmitida, refletida, espalhada e emitida radiativamente não contribui para o sinal.
3. É possível obter espectro de amostras opticamente opacas.
4. Permite analisar o perfil de profundidade e efetuar microscopia superficial.
5. É uma técnica não-destrutiva, não sendo necessário submeter a amostra a tratamentos.
6. Informações são obtidas tanto através da intensidade como da fase do sinal.
7. Além das propriedades ópticas, as térmicas também podem ser estudadas, uma vez que o efeito fotoacústico é também uma forma de calorimetria cujas variações detectáveis na temperatura do gás são de ordem de 10^{-6}°C . Dentre as propriedade térmicas, podemos destacar a medida da difusividade térmica como uma das mais significativas⁽¹⁰⁻¹⁵⁾.

1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica (*RPE*) é uma poderosa técnica espectroscópica baseada na absorção ressonante de microondas por elétrons desemparelhados na presença de um campo magnético externo⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. Classicamente o

fenômeno é descrito por um dipolo magnético $\vec{\mu}$ que, ao ser colocado em um campo magnético estático $\vec{H}_0$, sofre um torque $\vec{\tau}$ que tentará alinhar $\vec{\mu}$ à $\vec{H}_0$.

Isso provoca alteração do ângulo θ representado na Figura (6). Nesta situação, a energia do sistema dipolo campo será:

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = \mu H_0 \cos \theta$$

A ação do torque variará o momento angular $\vec{l}$, do sistema considerado, que passará a precessionar em torno de $\vec{H}_0$ com uma frequência angular ω_0 ($\omega_0 = \gamma H_0$), dita frequência de Larmor. γ é a constante giromagnética que dá a proporcionalidade entre $\vec{\mu}$ e $\vec{l}$.

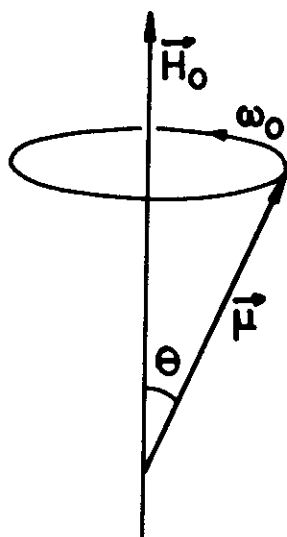


Fig.-6 Precessão de um dipolo magnético sobre o eixo de um campo magnético externo ($\vec{H}_0$). (extraído da ref.5)

Durante a precessão, os componentes do vetor $\vec{l}$ num sistema de eixos perpendiculares a $\vec{H}_0$ terão valores oscilatórios de forma que, se aplicarmos um campo magnético $\vec{H}_1$ (da radiação de microondas) oscilante e perpendicular a $\vec{H}_0$, o dipolo magnético absorverá energia, provocando variações no ângulo θ (Figura - 7). Essa absorção será máxima quando a frequência de oscilação de $\vec{H}_1$ coincidir com a frequência de precessão do dipolo. Esta condição é denominada de condição de ressonância.

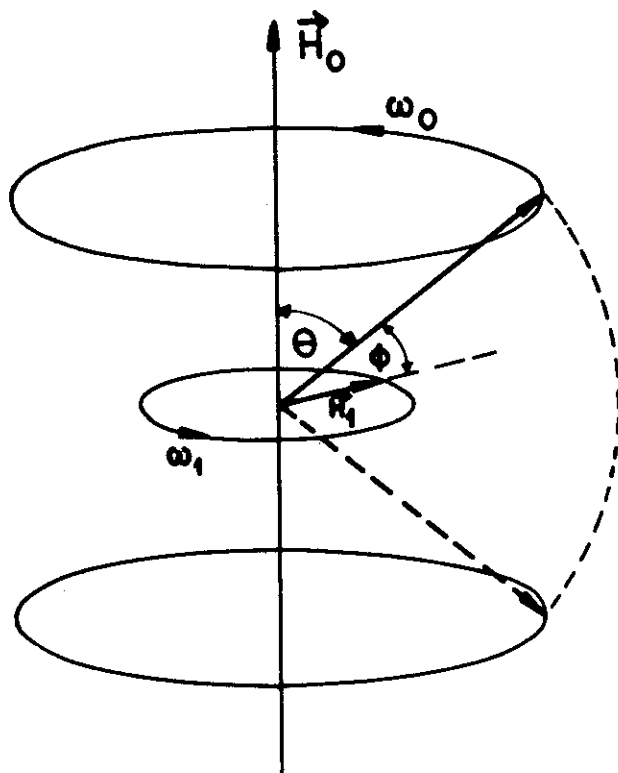


Fig.-7 Diagrama vetorial para precessão de um dipolo magnético sob a influência de um campo magnético estático $\vec{H}_0$ e um campo magnético girante $\vec{H}_1$. (extraído da ref.5).

A equação de movimento de BLOCH para este sistema é:

$$\gamma \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H}$$

$\vec{M} \rightarrow$ Momento de dipolo magnético por unidade de volume.

$\vec{H} \rightarrow$ Campo instantâneo resultante da composição dos vetores $\vec{H}_0$ e $\vec{H}_1$.

Resolvendo está equação obtém-se

$$\chi = \chi' + i \chi''$$

$\chi \rightarrow$ susceptibilidade magnética

$\chi' \rightarrow$ é o componente dispersivo de χ

$\chi'' \rightarrow$ é o componente absortivo de χ

Como não estudaremos materiais metálicos nesta tese, interessa-nos χ''

$$\chi'' = \frac{1}{2} \left[\frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{1 + (\omega_1 - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1 T_1 T_2} \right]$$

$\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ Susceptibilidade magnética para o caso estático.

$T_1 \rightarrow$ é o tempo de relaxação spin-rede.

$T_2 \rightarrow$ é o tempo de relaxação spin spin.

$\omega_1 \rightarrow$ é a frequência de oscilação de $\vec{H}_1$

$H_1 \rightarrow$ amplitude de $\vec{H}_1$.

A equação para χ'' em função de $\vec{H}_0$ é representada pela Figura (8).

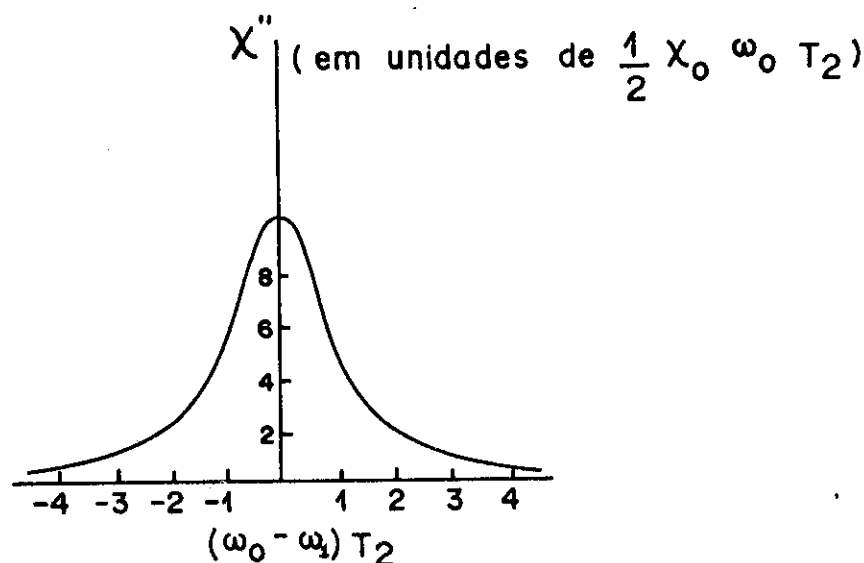


Fig.-8 Curva que representa o componente absorptivo da susceptibilidade magnética.

No experimento obtém-se essa curva em função de $\vec{H}_0$ porque o arranjo experimental é construído de modo a manter fixa a frequência ω_1 , variando o módulo de $\vec{H}_0$. Além disso, o campo $\vec{H}_0$ é modulado por um campo alternado $\vec{H}_m$, a fim de melhorar a qualidade da detecção. Desta forma obtém-se a derivada da curva de absorção como está mostrado na Figura (9).

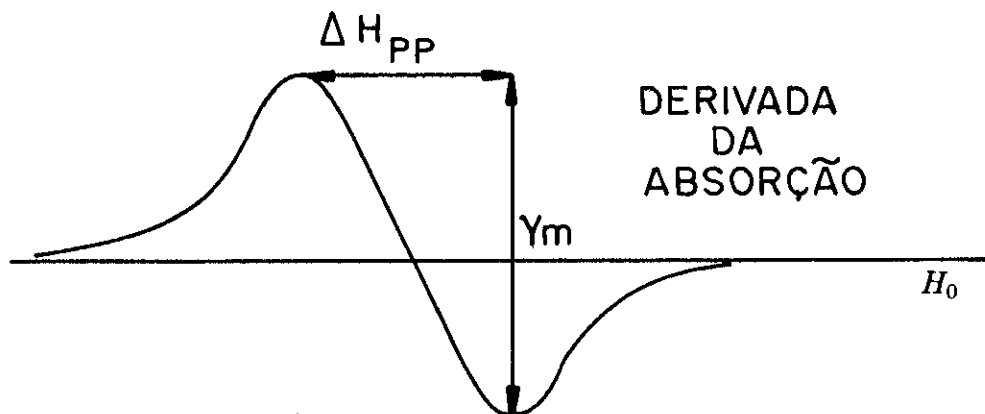


Fig.-9 Derivada da absorção em função de $\vec{H}_0$, com ω_1 fixo. Curva que é obtida no experimento de ressonância magnética.

Obtém-se uma linha com largura finita devido à variabilidade dos valores dos campos magnéticos locais por:

- não homogeneidade do campo estático $\vec{H}_0$,
- interação entre os sistemas de spins ou entre as vizinhanças

Do ponto de vista quântico, os dipolos magnéticos ou spins, ao absorverem energia, assumirão um número finito de orientações(θ), caracterizando as regras de seleção do sistema.

As regras de seleção podem ser descritas em unidades de M_s e M_I , números quânticos magnéticos eletrônicos e nucleares respectivamente. Seus possíveis valores são $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

Sendo $\Delta M_s = \pm 1$, a absorção da energia provoca uma mudança na magnetização do spin. Considerando ainda que a regra de seleção para a transição de dipolo magnético ($\Delta M_s = \pm 1$) exige que a radiação incidente seja polarizada, podemos fazer $H_1 \perp H_0$ para maximizar a transição.

No caso simples onde não há interação do spin do elétron com o do núcleo, a energia do sistema spin-campo magnético fica:

$$E = -g \beta H_0 M_s$$

onde:

g = fator g de Landé

β = magneton de Bohr

Nos sólidos os elétrons desemparelhados, causadores da ressonância, sofrem interações com outros elétrons e com o núcleo. Na presença de um campo magnético, estas interações, que contribuem para a energia total do íon, podem ser descritas pela hamiltoniana geral:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{L-S} + \mathcal{H}_{S-S} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_e \quad (1)$$

onde:

		Energia (cm^{-1})
$\mathcal{H}^0 =$	Energia coulombiana	10^5
$\mathcal{H}_{cr} =$	Energia eletrostática devido ao campo cristalino	10^4
$\mathcal{H}_{L-S} =$	Energia de interação spin-órbita	$10^2 - 10^3$
$\mathcal{H}_{S-S} =$	Energia de interação spin-spin	.3
$\mathcal{H}_z =$	Energia Zeeman, energia de interação do elétron com o campo magnético externo $= \beta H \cdot (L + 2S)$	.3-1
$\mathcal{H}_{hf} =$	Energia de interação dipolo-dipolo devido ao acoplamento entre o elétron e o momento magnético nuclear	$10^{-1} - 10^{-3}$
$\mathcal{H}_Q =$	Energia de quadrupolo elétrico ou maior interação eletrostática entre o elétron e o núcleo	10^{-3}
$\mathcal{H}_n =$	Energia Zeeman nuclear interação do núcleo com o campo magnético externo $= g_I \beta_I H \cdot I$	10^{-4}
$\mathcal{H}_e =$	Energia de efeito de troca entre dois tipos de elétrons	

No experimento de *RPE* a energia da radiação incidente é da ordem de $.3cm^{-1}$. Portanto, os termos desta hamiltoniana que são considerados nesta espectroscopia são: $\mathcal{H}_{S-S}$, $\mathcal{H}_z$ e $\mathcal{H}_{hf}$.

Os termos $\mathcal{H}_{cr}$ e $\mathcal{H}_{L-S}$ permitem que se encontre o diagrama de níveis de energia para o caso de íons que estão na presença de campo cristalino. Distorções de campo cristalino geralmente provocam deslocamentos nas linhas de ressonância, afastando-as do valor característico de elétrons livres ($g \approx 2.00$). Isto será discutido no capítulo 2.

Capítulo 2

2 Estudo de Vidros Especiais Através da *RPE* e da *PAS*

Introdução

O objetivo deste capítulo é estudar vidros soda lime sílica dopados com íons da primeira série dos metais de transição através da *RPE* e da *PAS*. Nele serão apresentados a teoria de absorção óptica para vidros⁽²⁰⁻²³⁾, o comportamento paramagnético dos metais de transição em vidros^(24,25), a preparação das amostras e a análise dos resultados obtidos.

2.1 Absorção Óptica em Vidros

A introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta destes materiais⁽²⁶⁻²⁸⁾. Esse fato é devido à forte interação que ocorre entre a camada eletrônica *3d* destes íons e a estrutura do vidro. As transições eletrônicas são responsáveis pelas bandas geradas, e as dificuldades para estudá-las estão na simultânea presença dos íons em diferentes estados de valência e coordenação⁽²⁰⁾.

O tratamento teórico adotado neste estudo é o da teoria do campo ligante, assim denominada porque o íon metálico está submetido ao campo elétrico gerado pelos elétrons vizinhos, que é decrescente na razão $1/r^5$. Isso indica que apenas

os primeiros vizinhos átomos, íons ou moléculas, diretamente ligados aos íons metálicos, são efetivos na determinação do espectro. Este tipo de tratamento teórico depende essencialmente da simetria do campo elétrico local, fornecendo informações sobre as simetrias que os íons podem ter no vidro.

Os espectros obtidos para estes materiais podem ser classificados em duas categorias bem distintas: Na primeira, chamada de bandas fracas, com ϵ^1 variando de 0,01 - 200, as bandas de absorção são originadas de transições internas entre os níveis dos elétrons d do íon metálico modificado pelo campo elétrico dos vizinhos. Essas bandas geralmente ocorrem em regiões de baixa energia (6.000 a 50.000 cm^{-1}) e são proibidas pela regra de seleção de transição de dipolo elétrico, $\Delta l = \pm 1$, conhecida como regra de Laporte⁽²⁰⁾. No entanto, estas transições de dipolo acopladas às vibrações moleculares relaxam a regra, provocando as transições que são responsáveis pelas bandas que ocorrem na região do visível para os vidros dopados com íons da primeira série dos metais de transição.

As bandas fortes, consideradas como uma segunda categoria dos espectros obtidos, ocorrem quando há transferência de carga entre os ligantes, isto é, do íon metálico para os vizinhos e vice-versa. A intensidade destas bandas são bem maiores que as da primeira categoria e ocorrem essencialmente no ultravioleta. Este tipo de banda pode ocorrer também para os sistemas d^0 , d^{10} e para transferências de carga entre dois átomos de mesma espécie em estados de oxidação diferentes, por exemplo $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ ⁽²⁹⁾.

2.1.1 Teoria do Campo Ligante

Esta teoria foi iniciada por Bethe⁽³⁰⁾ e desenvolvida posteriormente por Schlapp e Penney⁽³¹⁾ e Van Vleck⁽³²⁾, e caracteriza-se por considerar que os níveis de energia dos íons são abertos pela perturbação do campo elétrico dos vizinhos

¹ ϵ coeficiente de extinção molar.

mais próximos. As simetrias dos metais de transição em vidros são geralmente octaédricas e às vezes tetraédricas e, portanto, são as consideradas neste tratamento.

A situação mais difícil de ser tratada neste estudo, é quando se tem de dois a oito elétrons $3d$ no íon metálico. Neste caso, considerando ainda apenas o íon livre, existe um número muito grande de possíveis estados para estes elétrons nos orbitais d :

$$\frac{[2(2l+1)]!}{n! [2(2l+1) - n]!} = \frac{10!}{n!(10-n)!} \quad (\text{estados diferentes})$$

Devido ao acoplamento entre os elétrons, muitos destes estados têm energias ligeiramente diferentes, e uma boa aproximação é considerar que os níveis são distribuídos em grupos com quase a mesma energia, chamados de multipletos, cada um sendo caracterizado por um valor L e S . Este tipo de acoplamento é conhecido como acoplamento LS ou Russel - Saunders⁽²²⁾, que não é válido quando o acoplamento spin-órbita é maior. Na Figura (10) os níveis LS do íon livre estão ilustrados para a configuração $3d^3$.

Slater, Condon e Shortley⁽³³⁾ elaboraram uma teoria onde as diferenças de energia desses grupos seriam avaliadas como múltiplos de integrais radiais que foram chamadas F_0 , F_2 e F_4 ⁽³⁴⁾.

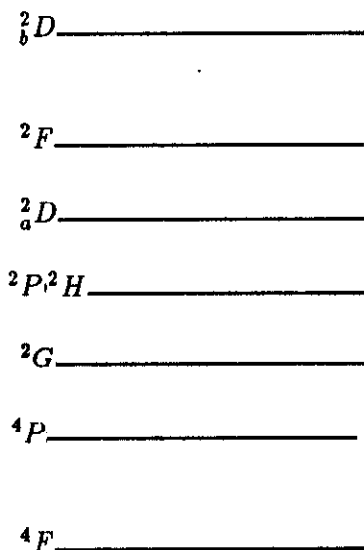


Fig.-10 Níveis de energia do íon livre para a configuração $3d^3$ (extraído da ref.20)

Se o íon livre é colocado na presença de um campo ligante, os níveis de energia se modificam e passam a depender tanto da interação eletrostática entre os elétrons como da influência deste campo ligante. Nesta situação, a notação espectrocópica adotada é:

$${}^{2S+1}\Gamma_n$$

S = spin total

n = n° quântico principal

As energias desses níveis podem ser avaliadas em termos das integrais radiais e ser representadas em função da intensidade do campo ligante, Δ , conforme mostra a Figura (11), obtida para os menores níveis do sistema $3d^2$ numa simetria octaédrica.

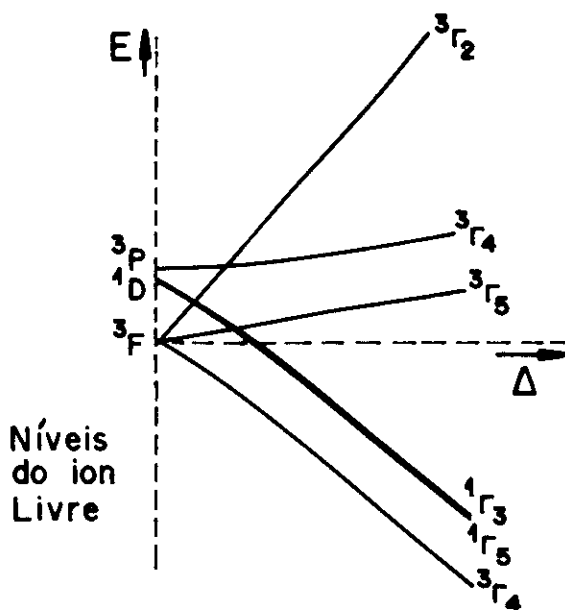


Fig.-11 Diagrama de energia de Orgel para a configuração $3d^2$ em um campo octaedral. (extraído da ref.20).

Os cálculos desses níveis de energia são feitos por intermédio de duas aproximações: A primeira, representada no lado esquerdo da Figura (11), chamada de aproximação de campo fraco, considera que os níveis de energia são determinados predominantemente pelas interações eletrônicas, e o campo ligante é tratado como uma perturbação que apenas abre os níveis de energia do íon livre. Na aproximação de campo forte, os níveis de energia dependem essencialmente do campo ligante e as interações eletrostáticas são tratadas como uma perturbação que desdobra a configuração de campo ligante, mas não causa mistura de diferentes configurações. O lado direito da Figura (11), ilustra esta aproximação.

Os cálculos sobre as relativas posições dos níveis de energia através da aproximação de campo forte foram realizados por Tanabe e Sugano⁽²²⁾ para todos os sistemas $3d^n$ em simetria octaedral em 1954 e têm sido usados como referência fundamental neste tipo de estudo.

A Figura (12) mostra o diagrama de energia da configuração $3d^5$ obtida por Tanabe e Sugano. Nesta figura temos a razão $\frac{E}{B}$ nas ordenadas e a razão $\frac{Dq}{B}$ na abscissa. As linhas pontilhadas para $\frac{Dq}{B} > 2$, são níveis que aparecem apenas na aproximação de campo forte. Onde: $B = F_2 - 5F_4$, $\Delta = 10Dq$ e $\gamma = \frac{C}{B}$.

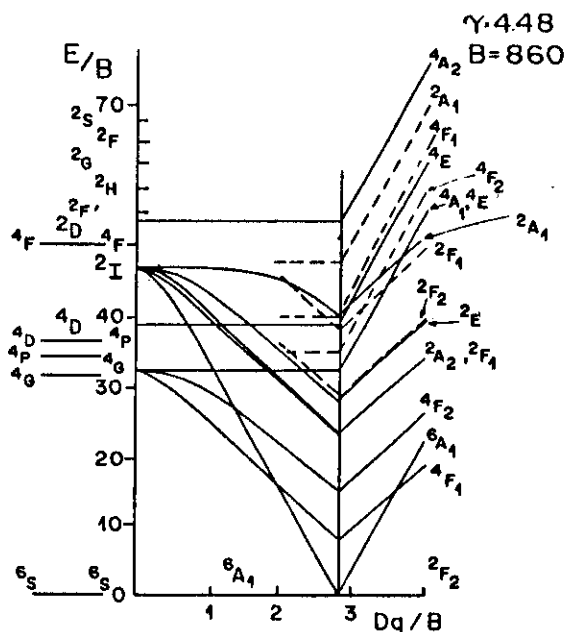


Fig.-12 Diagrama de energia para a configuração $3d^5$. (extraído da ref.22).

A notação utilizada nesta Figura é a de Tanabe e Sugano, que tem a seguinte correspondência com a de Bethe utilizada neste texto:

$$A_1 = \Gamma_1; \quad A_2 = \Gamma_2; \quad E = \Gamma_3; \quad F_1 = \Gamma_4; \quad F_2 = \Gamma_5.$$

Para efeito de comparação, os níveis de energia do íon livre são dados do lado esquerdo do diagrama e a linha vertical em torno de $\frac{D_q}{B} = 3$ estabelece a mudança do estado fundamental em função do aumento do campo ligante.

Neste diagrama, para a identificação de uma banda de absorção obtida experimentalmente, basta traçar uma linha vertical num valor apropriado de $\frac{D_q}{B}$.

Outra informação importante que pode ser obtida a partir deste diagrama é a largura da banda. Para os níveis excitados que são paralelos ao estado fundamental, a energia de transição é praticamente independente de $\frac{D_q}{B}$ e portanto a possível banda gerada por esta transição deve ser estreita. No entanto, se os estados excitados apresentarem níveis não paralelos ao estado fundamental, as transições podem ocorrer para uma variedade de níveis vibracionais, fazendo com que $\frac{D_q}{B}$ varie em torno de um valor médio dando como resultado bandas largas.

Na Tabela (1) estão representadas todas as configurações eletrônicas possíveis da camada 3d, com os possíveis estados de oxidação de cada elemento, as suas respectivas bandas, transições e simetrias. A identificação do estado de oxidação do íon é feita através do controle das condições de fusão adotadas, enquanto as simetrias e as bandas são identificadas através da combinação de várias técnicas e a teoria do campo ligante. No que se refere às bandas de absorção para os vidros soda lime, os diagramas de energia de Tanabe e Sugano foram recalculados por T. Bates⁽²⁰⁾ que modificou o valor do fator $\gamma = \frac{C}{B}$, com correções em B da ordem de 20%, a fim de concordar melhor com os resultados experimentais. Estas modificações dão evidências de ligações covalentes entre os íons de metal de transição e o vidro.

Tabela - 1

Conf.	Ion	Transições	Bandas (nm)	Simetria
d^1	V^{4+}	${}^2\Gamma_{t4} \rightarrow {}^2\Gamma_{t1}$	350	Octaédrica com compressão tetragonal
d^2	V^{3+}	${}^3\Gamma_4 \rightarrow {}^3\Gamma_5$ $\rightarrow {}^3\Gamma_4(P)$	700 450	Octaédrica
d^3	Cr^{3+}	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(F)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_5$ $\rightarrow {}^2\Gamma_3$ $\rightarrow {}^2\Gamma_4$	450 670 (misturadas)	Octaédrica ligeiramente distorcida
d^4	Mn^{3+}	${}^5\Gamma_3 \rightarrow {}^5\Gamma_5$	470	Octaédrica distorcida
d^5	Fe^{3+}	${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_4(G)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_5(G)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_1(G)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_3(G)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_5(D)$	660 550 430 380	Octaédrica e tetraédrica
	Mn^{2+}	${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_1(G)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_3(G)$	408	Octaédrica e Tetraédrica
d^6	Fe^{2+}	${}^5\Gamma_5 \rightarrow {}^5\Gamma_3$	$1,1\mu$	Octaédrica
d^7	Co^{2+}	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_2(F)$ $\rightarrow {}^4\Gamma_4(P)$	694 555 500 465	Octaédrica
d^8	Ni^{2+}	${}^3\Gamma_2(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(P) \rightarrow$ ${}^3\Gamma_4(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(P) \rightarrow$	450 560 630	Octaédrica Tetraédrica
d^9	Cu^{2+}	${}^2\Gamma_{t3} \rightarrow {}^2\Gamma_{t1}$ $\rightarrow {}^2\Gamma_{t4}$ $\rightarrow {}^2\Gamma_{t5}$	780	Octaédrica com distorção Tetragonal(axial)
d^0	Cr^{6+}	Transferência de carga	380	Tetraédrica

Para ilustrar os dados apresentados na Tabela (1), podemos utilizar a configuração $3d^3$ para Cr^{3+} , apresentada na Figura (13).

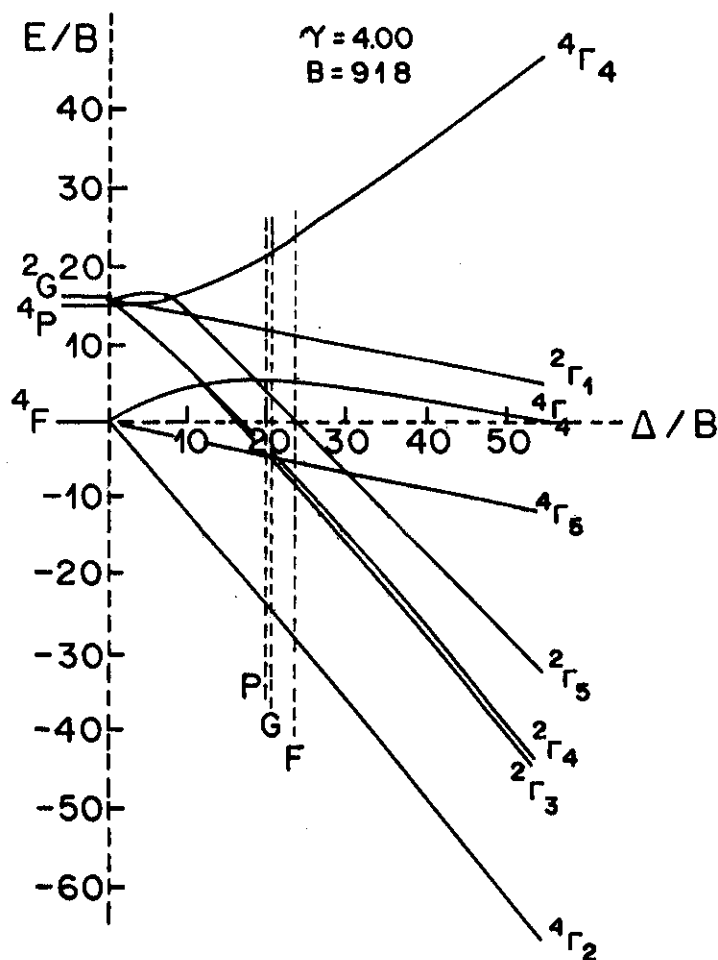


Fig.-13 Diagrama de níveis de energia para a configuração $3d^3$ (Cr^{3+}), obtida por Bates⁽²⁰⁾.

Sabendo que o Cr^{3+} geralmente apresenta bandas em torno de 450 e 650nm nos vidros soda lime, podemos identificar as transições responsáveis por estas bandas, ou seja:

Para $653nm \rightarrow 15300cm^{-1}$

isto é, $\Delta = 15300cm^{-1}$ $B = 750$

$\frac{\Delta}{B} = 20,4$, portanto da figura temos:

$E_1 = 15300cm^{-1} \Rightarrow {}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (650nm) e

$E_2 = 22300cm^{-1} \Rightarrow {}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(F)$ (450nm)

Portanto, as bandas experimentais estão em bom acordo com os níveis de energia obtidos. Com isto, em nossa análise dos resultados poderemos sempre nos referir aos dados apresentados na Tabela (1), para identificação das transições responsáveis pelas bandas obtidas.

2.2 Comportamento Paramagnético dos Metais de Transição em Vidros

Conforme mencionado na seção anterior, os metais de transição ao serem introduzidos num vidro interagem fortemente com seus vizinhos, os ligantes, através da camada eletrônica 3d. Estes íons quando apresentam elétrons desemparelhados são paramagnéticos devido ao seu momento magnético associado ao spin (S) e ao momento angular orbital (L). Nestes sistemas existem duas situações bem diferenciadas, em termos de simetria, que podem influenciar a absorção ressonante⁽¹³⁾: A primeira ocorre quando os elétrons paramagnéticos estão rodeados por seus ligantes numa simetria regular, apresentando um comportamento parecido ao de "elétrons livres" com um fator g próximo de 2.00. Na segunda situação, existem

distorções de simetria em torno do íon paramagnético que, geralmente são do tipo axial e/ou rômica. Estas podem modificar sensivelmente o fator g , afastando-o do valor 2.00.

Duas outras interações podem ser acrescentadas a este sistema: a hiperfina devido ao spin nuclear e a interação spin-spin. A interação spin-spin é de origem puramente magnética e surge da interação de um dipolo magnético com o campo magnético local dos dipolos vizinhos. Este campo local varia de sítio para sítio, fazendo com que a ressonância se desloque aleatoriamente em torno do campo de ressonância, provocando o aparecimento de linhas bastante largas que podem chegar à ordem de 1000 gauss. O tempo de vida deste sistema é chamado de tempo de relaxação spin-spin, T_2 , que em termos clássicos corresponde à medida do tempo médio de duração de um trem de onda emitido ou absorvido por um íon no processo de ressonância paramagnética.

Neste estudo não introduziremos na hamiltoniana a interação spin-órbita por considerar que o momento orbital não contribui ao paramagnetismo, sendo apenas o momento de spin responsável por este. Isto ocorre porque o momento orbital deve estar significativamente bloqueado pelo campo ligante.

Assim, da hamiltoniana geral, seção 1 – 2, equação 1, temos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{S-S} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{hf}$$

onde:

$$\mathcal{H}_{cr} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D(S_z^2 - (1/3)S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

com: 1º Termo $\rightarrow$ simetria cúbica regular

2º Termo $\rightarrow$ distorção axial

3º Termo $\rightarrow$ distorção rômica

B_4 depende da parte radial do íon, e O_4^0 e O_4^4 sendo os operadores de stevens.

$$\mathcal{H}_{S-S} = \mathcal{D}_{ij} S'_i S'_j$$

$$\mathcal{H}_z = g_{ij} \beta H_i \cdot S'_j \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_{hf} = A_{ij} S'_i \cdot I_j.$$

Em geral, g_{ij} , $\mathcal{D}_{ij}$ e A_{ij} são quantidades tensoriais e H_i , S'_j e I_j são os operadores de campo magnético estático, de spin do elétron e de spin nuclear, respectivamente.

A notação S' , utilizada para especificar o spin efetivo do sistema, caracteriza o estado fundamental.

Nesta hamiltoniana, se a simetria do íon é cúbica regular, ou seja $D = E = 0$, e se desprezarmos a interação spin-spin, tem-se que:

$$g_{ii} = g_{jj} = g \quad \text{e} \quad \mathcal{D}_{ij} = g_{ij} = 0$$

A hamiltoniana fica:

$$\mathcal{H}_{cúbica} = \beta g (H \cdot S') + A (S' \cdot I) + B_4 (O_4^0 + 5O_4^4)$$

No caso de haver uma distorção axial do sítio do íon, tem-se:

$$g_z = g_{||}, g_x = g_y = g_{\perp} \quad \text{e} \quad A_z = A_{||} \quad A_x = A_y = A_{\perp}$$

$$g^2 = g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

Com θ sendo o ângulo entre H e o eixo Z . A hamiltoniana fica:

$$\mathcal{H}_{axial} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + \beta \left[g_{||} H_z S'_z + g_{\perp} (H_x S'_x + \right.$$

$$+H_y S'_y) \Big] + D \left[S_z'^2 - \frac{1}{3} S'(S'+1) \right] + A_{\parallel} S'_z I_z + A_{\perp} (S'_x I_x + S'_y I_y)$$

No caso de ter-se simultaneamente simetria axial e rômica, poder-se-á ter $g_x \neq g_y \neq g_z$. A hamiltoniana fica:

$$\mathcal{H} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D(S_z'^2 - \frac{1}{3} S'(S'+1)) + E(S_x'^2 - S_y'^2) +$$

$$+ \beta (g_x S'_x H_x + g_y S'_y H_y + g_z S'_z H_z) + A_x I_x S'_z + A_x I_x S'_x + A_y I_y S'_y$$

Portanto, observa-se que a hamiltoniana descreve o acoplamento do spin com seus vizinhos, dando informações sobre a simetria local do sistema paramagnético estudado, podendo ser utilizada para descrever-se os resultados experimentais.

Na Tabela (2) estão representadas as configurações eletrônicas e os estados de oxidação possíveis dos íons paramagnéticos com os respectivos fatores g , onde:

$L \rightarrow$ momento angular orbital total

$S \rightarrow$ momento magnético de spin eletrônico total

$I \rightarrow$ momento magnético de spin nuclear total

$L' \rightarrow$ momento angular orbital efetivo

$g \rightarrow$ fator g de Landé

e L' efetivo representa o momento angular após a aplicação do campo cristalino, e é escolhido aquele que descreve o estado fundamental do íon.

Para ilustrar a construção da Tabela (2) será apresentado no apêndice 1 o cálculo da previsão teórica do fator g do íon Cr^{3+} .

Tabela 2 -

Conf.	Ions	L	S	I	Simetria	L'	G
d^1	V^{4+} $(VO)^{2+}$	2	1/2	7/2	Octaédrica Com compressão tetragonal	0	$g_{ } = 1.91$ $g_{\perp} = 1.97$
d^3	Cr^{3+}	3	3/2	-	Octaédrica com distorção axial e/ou rômica	0	$g_x = 2.00$ $g_y = 4.00$ $g_z = 6.00$
d^5	F^{3+}	0	5/2	-	Octa.com distorção axial e/ou rômica	0	$g_x = 2.00$ $g_y = 4.30$ $g_z = 7.60$
	Mn^{2+}	0	5/2	5/2	Octaédrica e tetraédrica	0	2.00
d^7	Co^{2+}	3	1	-	Octaédrica distorcida		2.00 4.20
d^8	Ni^{2+}	3	3/2		Octa. e tetraédrica		2.00
d^9	Cu^{2+}	2	1/2	3/2	Octaédrica com distorção tetragonal (axial)	0	$g_{ } = 2.30$ $g_{\perp} = 2.06$

2.3 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir de um vidro soda lime sílica⁽¹⁾. Trata-se de um vidro composto majoritariamente por sílica, apresentando fortes absorções no visível quando dopado com íons da primeira série dos metais de transição.

A preparação das amostras foi realizada misturando-se o pó deste vidro com os óxidos de metais de transição nas proporções em peso indicadas neste trabalho

(na legenda das figuras). A fusão foi feita num forno tipo mufla a uma temperatura de 1260°C por 3 horas; em seguida o material fundido foi derramado num molde de grafite obtendo-se assim a vitrificação. Neste processo, os óxidos de metais de transição passam a fazer parte do vidro, adquirindo diversos estados de oxidação, os quais são responsáveis pelas bandas de absorção óptica apresentadas.

A fim de se retirar as tensões internas foi feito o recozimento das amostras a uma temperatura de 500°C , levando aproximadamente 6 horas para atingir-se a temperatura ambiente.

Para verificar a homogeneidade das amostras foram realizadas medidas de raio-X, através do método de *Lawe*. Observou-se a inexistência de pontos cristalizados.

Para as medidas de RPE e PAS, as amostras foram trituradas até atingir-se um pó.

2.4 Resultados e Discussões

Os dados apresentados a seguir são resultantes da aplicação de duas técnicas: A espectroscopia fotoacústica e a ressonância paramagnética eletrônica. No caso da RPE as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, em banda X de microondas e com 5 mW de potência. Para a análise dos resultados nos basearemos nas previsões teóricas e experimentais apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Nos espectros fotoacústicos, a curva a) representará o espectro de absorção do vidro soda lime sem a presença dos metais de transição, que chamaremos de vidro base. Nesta curva se observará uma pequena banda em 380nm que é devida ao Fe^{3+} presente em nosso vidro base como impureza. Também nos espectros RPE será observada uma linha estreita em torno de $g \cong 4.3$ devida ao Fe^{3+} como impureza do vidro base.

2.4.1 Cromo

Na Figura (14) temos o espectro fotoacústico para a amostra com 0,4% CrO_3 . Nota-se uma banda bastante intensa centrada em 380nm e outra em 660nm. A primeira é característica do Cr^{6+} , chamada de banda de transferência de carga, a segunda se deve à transição $^4\Gamma_2 \rightarrow ^4\Gamma_5$, embora as transições $^4\Gamma_2 \rightarrow ^2\Gamma_3$ e $^4\Gamma_2 \rightarrow ^2\Gamma_4$ possam também ocorrer. De acordo com o diagrama de energia, Figura (13), os níveis de energia responsáveis por estas duas últimas transições citadas acima são paralelos ao estado fundamental, indicando que as suas possíveis bandas, se existirem, são estreitas, estando sobrepostas pela banda larga observada em torno de 650nm.

De acordo com o digrama de energia, deveríamos encontrar uma banda em 450nm devido à transição $^4\Gamma_2 \rightarrow ^4\Gamma_4(F)$ para Cr^{3+} . Entretanto, o que observamos é uma quebra na banda de 380nm em torno de 450nm, indicando que a banda de 450nm deve estar presente porém superposta pela de 380nm.

Na Figura (15) temos o espectro RPE para a mesma amostra. A linha de $g \cong 4.30$ deve-se ao Fe^{3+} como impureza do vidro base, conforme mencionamos anteriormente. A linha de $g \cong 2.00$ é gerada pelo Cr^{3+} , porém não se observam linhas em valores de g alto (4.0, 6.0), conforme prevêm os cálculos realizados no apêndice 1 para simetrias distorcidas, indicando que o Cr^{3+} não está numa simetria fortemente distorcida.

Através da espectroscopia fotoacústica pudemos observar a presença do cromo nos estados de oxidação Cr^{6+} e Cr^{3+} com as suas respectivas bandas e transições de acordo com as previsões teóricas. Através da RPE observamos que o Cr^{3+} não está presente na estrutura do vidro substituindo um silício, mas sim em posições intersticiais ou na forma de óxido em uma simetria regular. Assim, as duas técnicas são complementares em termos da análise do material.

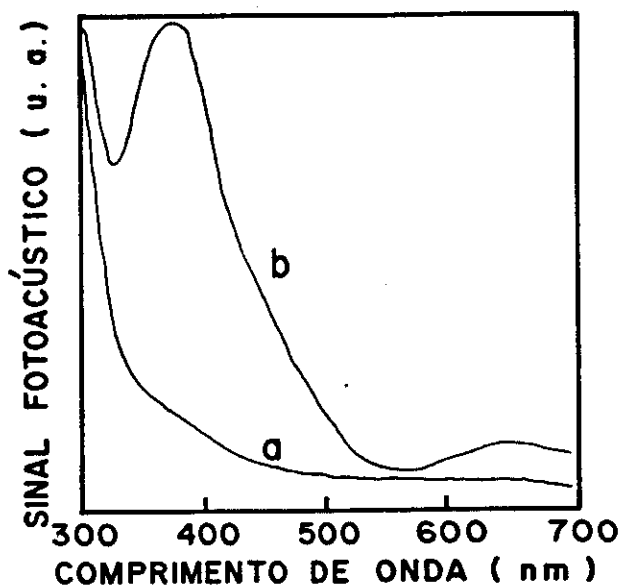


Fig.-14 Amplitude do sinal fotoacústico: a) vidro base b) amostra de vidro soda lime dopada com 0.8% CrO_3 .

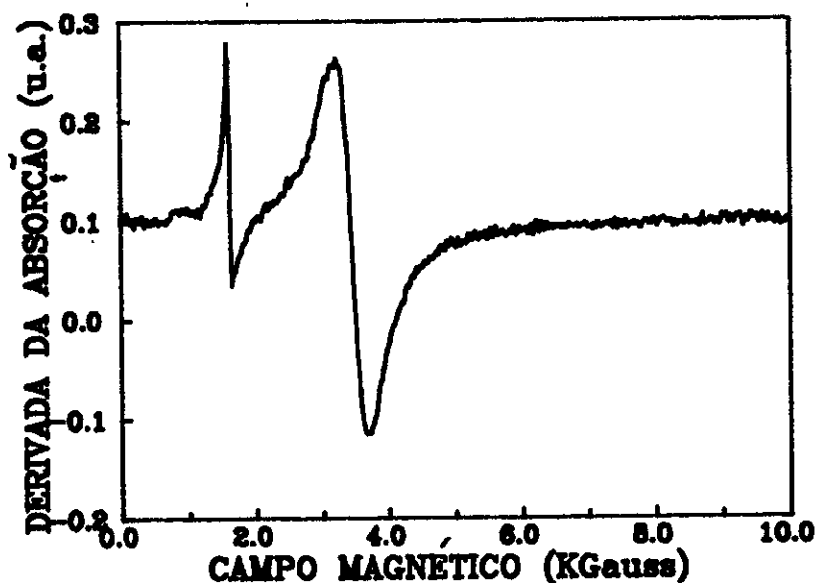


Fig.-15 Espectro RPE: para a amostra de vidro soda lime dopada com 0.8% CrO_3 .

2.4.2 Vanádio

O vanádio pode entrar na estrutura do vidro, nos estados de oxidação V^{3+} , V^{4+} e às vezes V^{5+} ⁽²³⁾. A Figura (16) apresenta o espectro fotoacústico para a amostra com 0,8% V_2O_5 , que apresenta absorções praticamente em todos os comprimentos de onda. Da Tabela (1), para V^{3+} , podemos verificar que na região de 400 a 700nm as bandas previstas estão em 425nm (devido à transição $^3\Gamma_4 \rightarrow ^3\Gamma_5$) e a banda de 625nm (através da transição $^3\Gamma_4 \rightarrow ^3\Gamma_4(P)$), porém estas bandas são bastante largas e pouco intensas de modo que o espectro obtido não as resolve. O deslocamento da borda do espectro na região de 320nm ocorre devido ao V^{4+} através da transição $^2\Gamma_{14} \rightarrow ^2\Gamma_{11}$, ainda que o V^{5+} também possa contribuir para o espectro nesta região através de sua banda de transferência de carga.

Na Figura (17) temos o espectro RPE característico do V^{4+} num complexo chamado de “vanadyl” $(VO)^{2+}$. Neste espectro observam-se as oito linhas da estrutura hiperfina atribuídas ao spin nuclear do V^{4+} ($I = 7/2$), e também uma linha intensa em torno de $g \cong 2.00$. Num espectro bastante parecido com este, Hecht e Jonhson⁽³⁵⁾ simularam vários campos cristalinos possíveis e por eliminação concluíram que o V^{4+} deve estar numa simetria octaédrica com uma forte compressão tetragonal, conforme ilustrado na Figura (18). Os valores para g neste arranjo foram $g_{||} \cong 1.91$ e $g_{\perp} \cong 1,97$.

Portanto, para o vanádio, a espectroscopia fotoacústica confirma a presença do V^{3+} no vidro, numa simetria octaédrica, embora as bandas não tenham sido resolvidas, e a RPE mostra de modo bastante evidente a presença do V^{4+} numa forma do complexo $(VO)^{2+}$ num sítio de simetria octaédrica com forte compressão tetragonal.

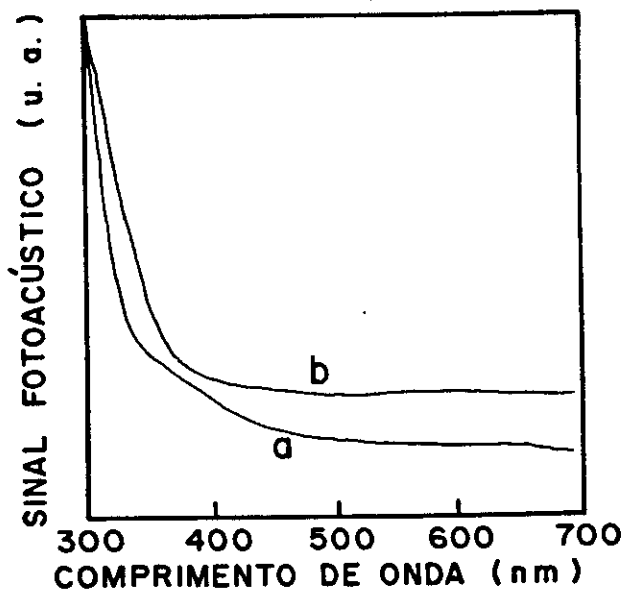


Fig.-16 Amplitude do sinal fotoacústico: a) vidro base b) amostra de vidro soda lime com 0.8% V_2O_5 .

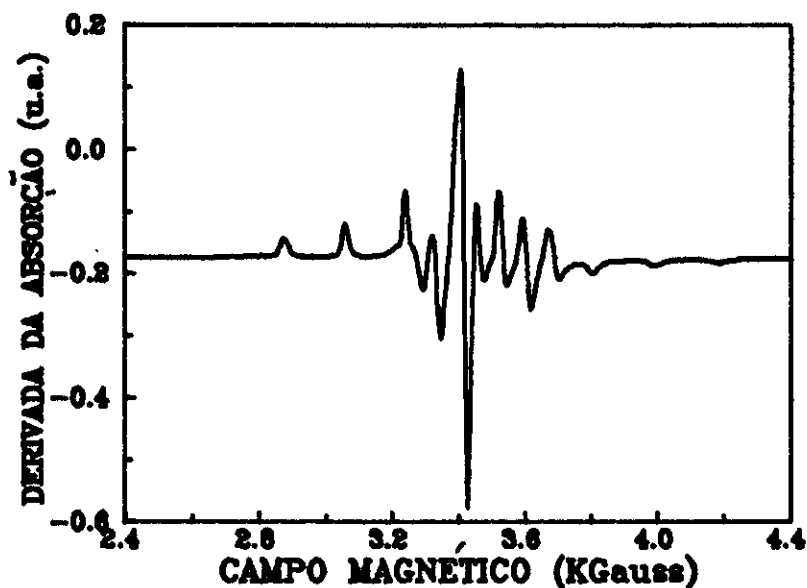


Fig.-17 Espectro RPE: para a amostra de vidro soda lime dopada com 0.8% V_2O_5 .

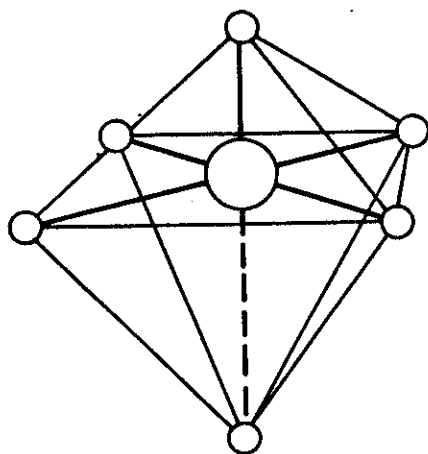


Fig.-18 Possível simetria para o $V^{4+}(VO)^{2+}$ (extraído da ref.19).

2.4.3 Manganês

Na figura (19) o espectro fotoacústico para a amostra com 0,4% MnO_2 apresenta uma banda centrada em torno de 500 nm que pode ser atribuída ao Mn^{3+} através da transição ${}^5\Gamma_3 \rightarrow {}^5\Gamma_5$ numa simetria octaédrica distorcida. Esta banda é responsável pela cor lilás que o vidro apresenta quando dopado com Mn^{3+} . O íon Mn^{2+} (d^5) pode apresentar-se no vidro em ambas as simetrias, octaédrica e tetraédrica, e suas bandas de absorção são bastante fracas, de modo que em geral não são observadas nos vidros soda lime. No entanto, o Mn^{2+} apresenta um comportamento paramagnético bastante característico conforme mostra a figura (20). Nela, notam-se seis linhas originadas da estrutura hiperfina deste íon ($I = 5/2$), que estão localizadas sobre uma linha larga centrada em torno de $g \cong 2.00$, cuja largura tem sido atribuída⁽²⁴⁾ à forte interação spin-spin entre os íons de Mn^{2+} . Isto indica uma alta concentração desses íons no vidro. Aqui também, a linha em

torno de $g = 4.30$ é devida ao Fe^{3+} como impureza do vidro base.

Assim, para o manganês, a PAS mostrou a presença do Mn^{3+} numa simetria octaédrica distorcida, concordando com a previsão apresentada na Tabela (1), enquanto a RPE mostrou a presença do Mn^{2+} com sua estrutura hiperfina. Evidencia-se assim a presença simultânea dos dois estados de oxidação do manganês em nosso vidro.

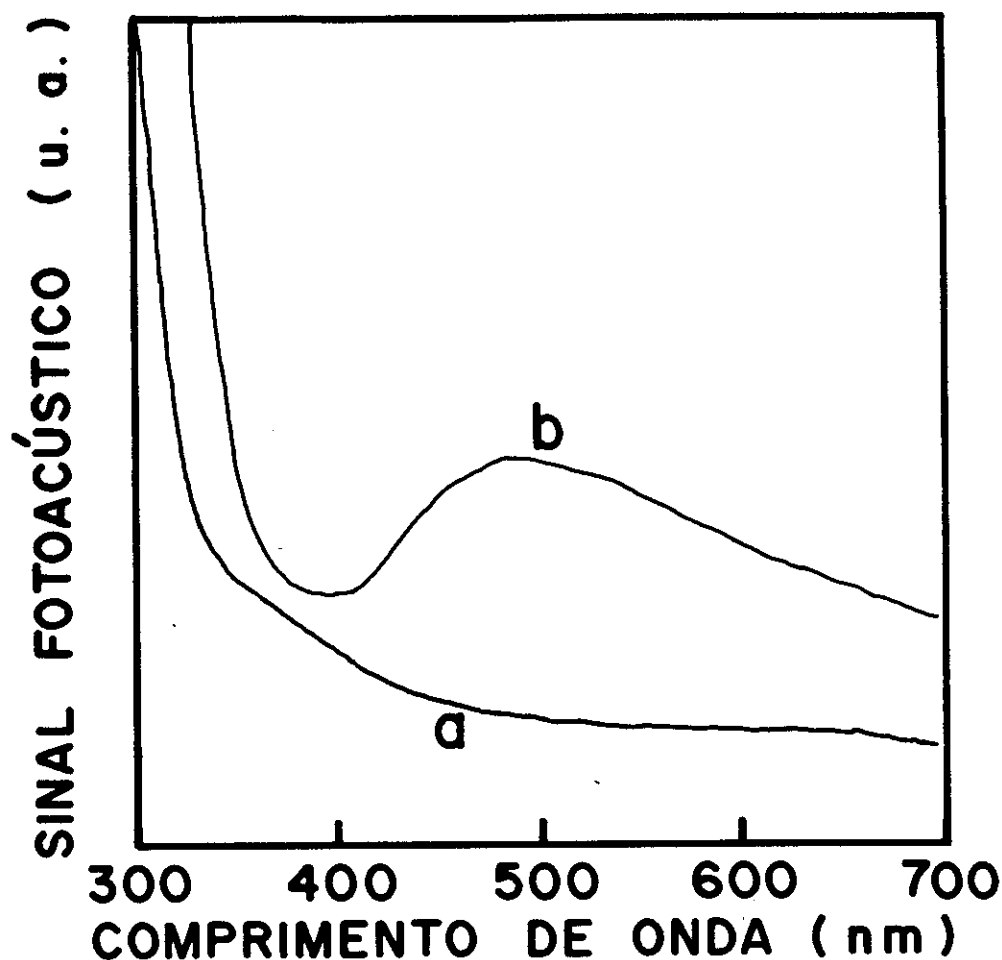


Fig.-19 Amplitude do sinal fotoacústico: a) vidro base b) amostra de vidro soda lime com 0.4% MnO_2 .

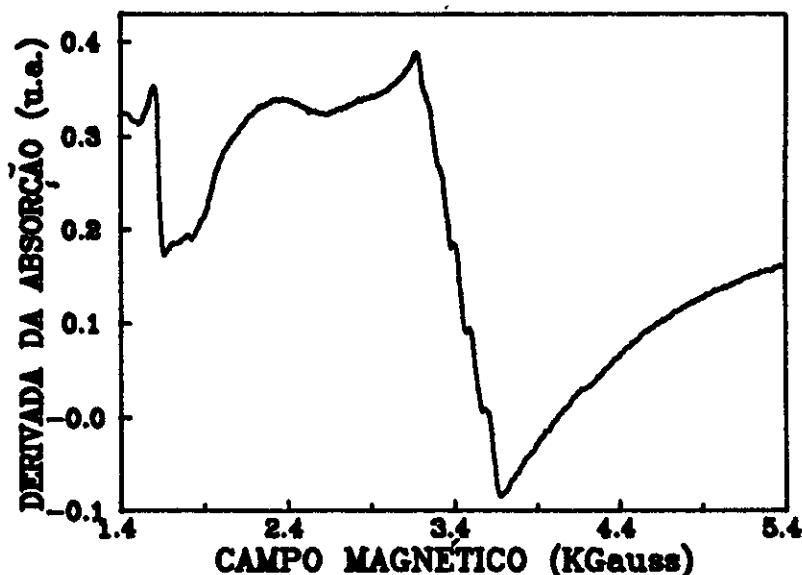


Fig.-20 Espectro RPE: para a amostra de vidro soda lime dopada com 0.4% MnO_2 .

2.4.4 Ferro

Na Figura (21) temos o espectro fotoacústico para as amostras com 1%(b), 4%(c) e 8%(d) de Fe_2O_3 . De acordo com a Tabela (1), as bandas esperadas para Fe^{3+} são em 380, 430, 550 e 650nm, porém estas bandas são muito largas e fracas conforme se vê no espectro, o que permite identificar apenas as bandas de 380 e 430nm devidas às transições ${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_5(D)$ e ${}^6\Gamma_1 \rightarrow ({}^4\Gamma_1 + {}^4\Gamma_3)$ respectivamente. Neste vidro, a amostra com 4% de Fe_2O_3 já apresenta uma cor marron intensa com absorção em toda região do visível, indicando a presença do íon Fe^{2+} . A presença deste íon foi verificada através de método químico para a amostra de 8% Fe_2O_3 , obtendo-se cerca de 2% da quantidade total de ferro da amostra como Fe^{2+} .

No espectro RPE, Figura (22), a curva a) representa a amostra com 1% Fe_2O_3 enquanto a b) representa a amostra com 8% Fe_2O_3 . De acordo com a Tabela

(2), para o íon Fe^{3+} numa simetria cúbica com distorção axial e/ou rômbrica, com o íon Fe^{3+} substituindo um silício da estrutura do vidro, as previsões do fator g , para um valor particular da razão D/E , são $g_x = 2.00$, $g_y = 4.30$ e $g_z = 7.60$, concordando com a curva a) da Figura (22). No entanto, na curva b) para 8% Fe_2O_3 nota-se que a linha em torno de $g = 2.00$ tem sua intensidade e largura bastante aumentadas de modo a sobrepor a linha de $g = 4.30$. Isto indica que o íon Fe^{3+} , em função do aumento de concentração, em vez de substituir o silício da estrutura se precipita majoritariamente na forma de óxido de ferro (Fe_2O_3), o qual apresenta simetria regular e consequentemente ressonância em torno de $g = 2.00$. O aumento na largura de linha observada se deve à forte interação spin-spin proveniente da aproximação dos íons de ferro.

Portanto, para o ferro, a RPE se apresentou como uma técnica altamente sensível na identificação das distorções de simetria que o íon Fe^{3+} apresenta, além da forte interação $Fe - Fe$ que surgiu em função do aumento de concentração.

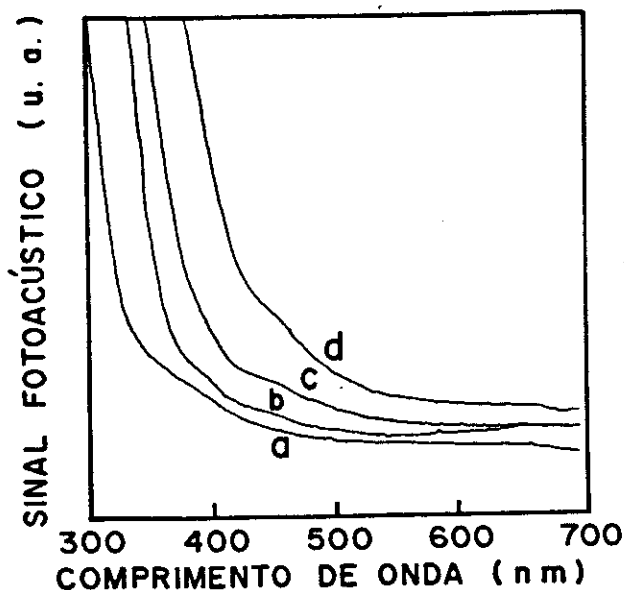


Fig.-21 Amplitude do sinal fotoacústico: a) vidro base b)- d) amostras de vidro soda lime dopadas com 1%, 4% e 8% de Fe_2O_3 .

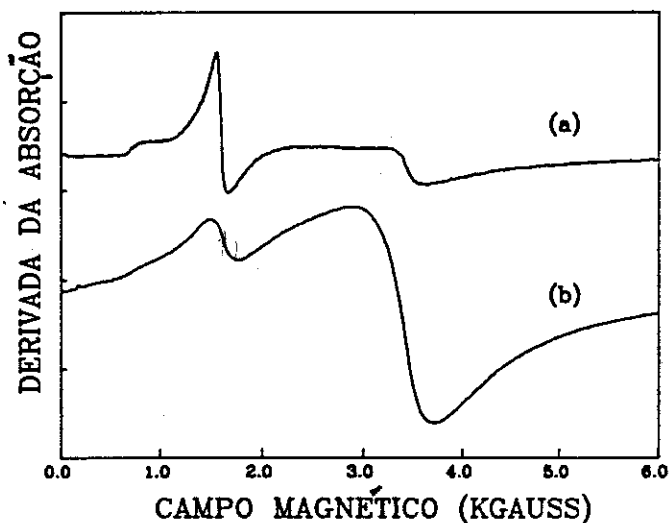


Fig.-22 Espectro RPE: amostras de vidro soda lime dopados com: 1% e 8% de Fe_2O_3 .

2.4.5 Cobalto

Na Figura (23) temos o espectro fotoacústico para a amostra com 0,4% CoO . Nele pode-se observar três bandas centradas em 540, 590 e 640nm, que são atribuídas à transição ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(P)$ do íon Co^{2+} em simetria octaédrica, de acordo com a Tabela (1). A atribuição das três bandas a uma única transição foi justificada por Bates⁽²⁰⁾ em função da forte interação $L S$ que o cobalto apresenta. Dos elementos que estudamos, o cobalto é o que apresenta maior estabilidade na estrutura do vidro, entrando nela geralmente como Co^{2+} com absorções intensas, dando uma cor azul para o vidro.

No que se refere a RPE, conforme indica a Tabela (2) para o Co^{2+} com distorções de simetria, este íon deveria apresentar linhas de ressonância em $g = 2.00$ e $g \cong 4.20$. No entanto, estas linhas só são detectadas a temperaturas muito baixas $0 \rightarrow 4K^{(25)}$. Isto porque o tempo de relaxação spin-rede do Co^{2+} é muito curto.

Portanto, neste caso só apresentaremos resultados pela espectroscopia fotoacústica, uma vez que não estamos equipados para medidas realizadas à baixa temperatura em RPE.

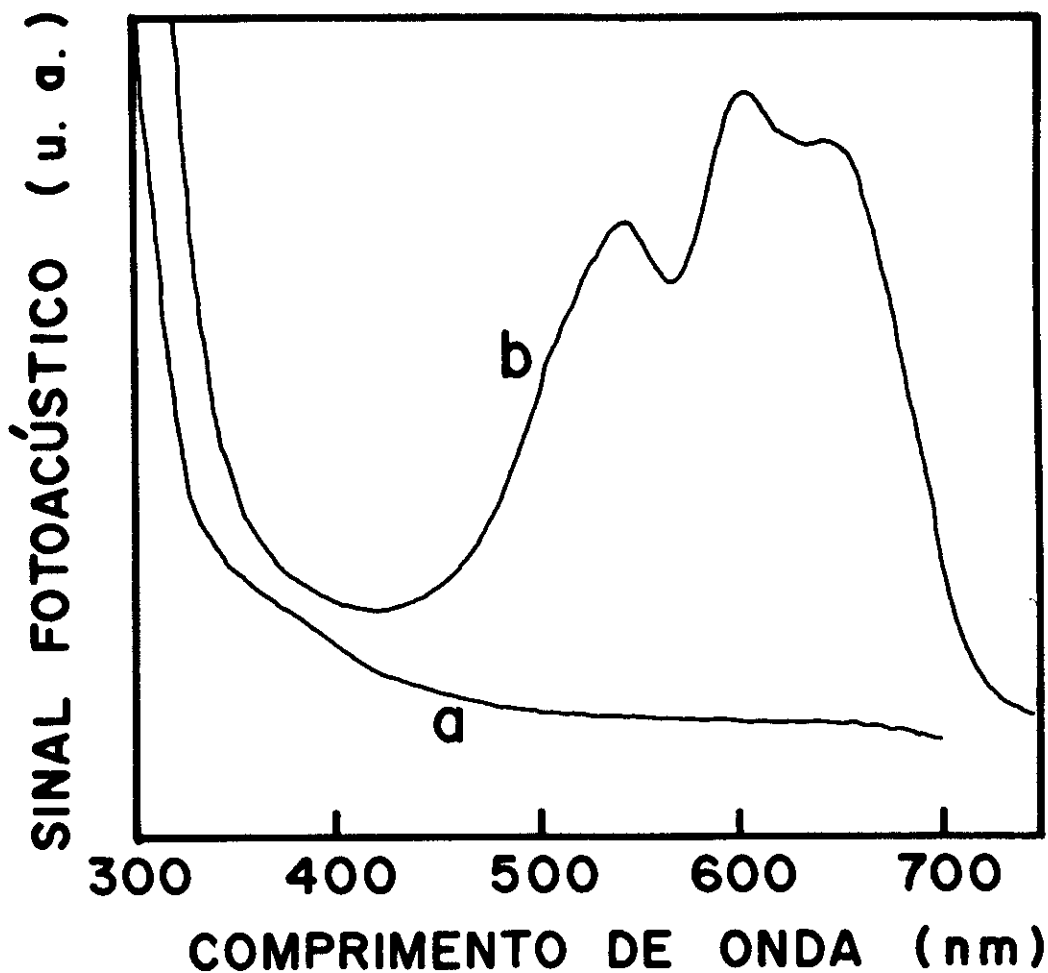


Fig.-23 Amplitude do sinal fotoacústico: a) vidro base b) amostra de vidro soda lime dopado com 0.4% CoO .

2.4.6 Níquel

Na Figura (24) o espectro fotoacústico da amostra com 0.8% NiO apresenta três bandas de absorção devidas ao Ni^{2+} em 450, 560 e 630nm. De acordo com a Tabela (1), os cálculos teóricos para simetria octaédrica prevêm a banda de 450nm através da transição ${}^3T_2(F) \rightarrow {}^3T_4(P)$, enquanto para simetria tetraédrica as bandas previstas estão em 560 e 630 nm. Portanto, neste vidro temos a presença do Ni^{2+} tanto na simetria octaédrica como na tetraédrica.

No que se refere à RPE, não observamos ressonâncias neste vidro com Ni^{2+} . Isto deve-se provavelmente ao tempo de relaxação spin-rede que deve ser muito curto, podendo a ressonância ser vista somente em baixas temperaturas, ou que o Ni^{2+} tenha se precipitado em compostos não paramagnéticos⁽²⁵⁾.

Na Figura (25) temos o espectro de transmissão óptica, para esta amostra, obtido na referência (1) através da espectroscopia convencional. Nesta figura não se observam as três bandas do Ni^{2+} previstas pela teoria e identificadas pela espectroscopia fotoacústica. Isto porque a dopagem utilizada fez com que a amostra ficasse praticamente opaca.

Portanto, temos a evidência de que a PAS apresentou vantagem sobre a espectroscopia convencional, mostrando as bandas de absorção mesmo com a amostra sendo praticamente opaca.

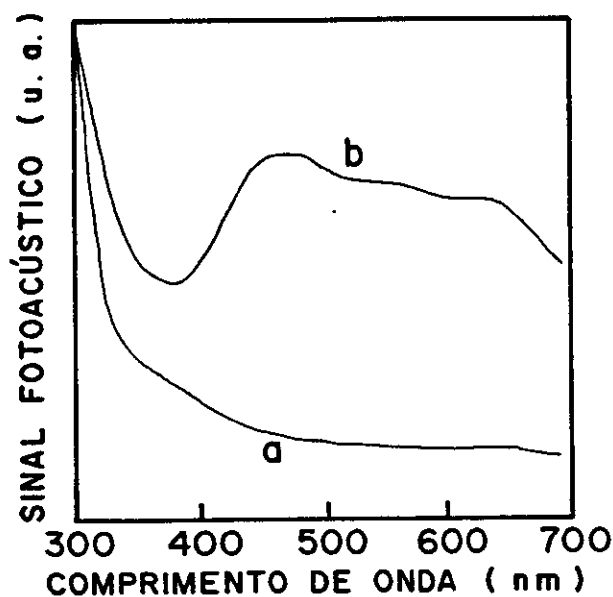


Fig.-24 Amplitude do sinal fotoacústico. a) vidro base b) amostra de vidro soda lime dopada com 0.8% NiO .

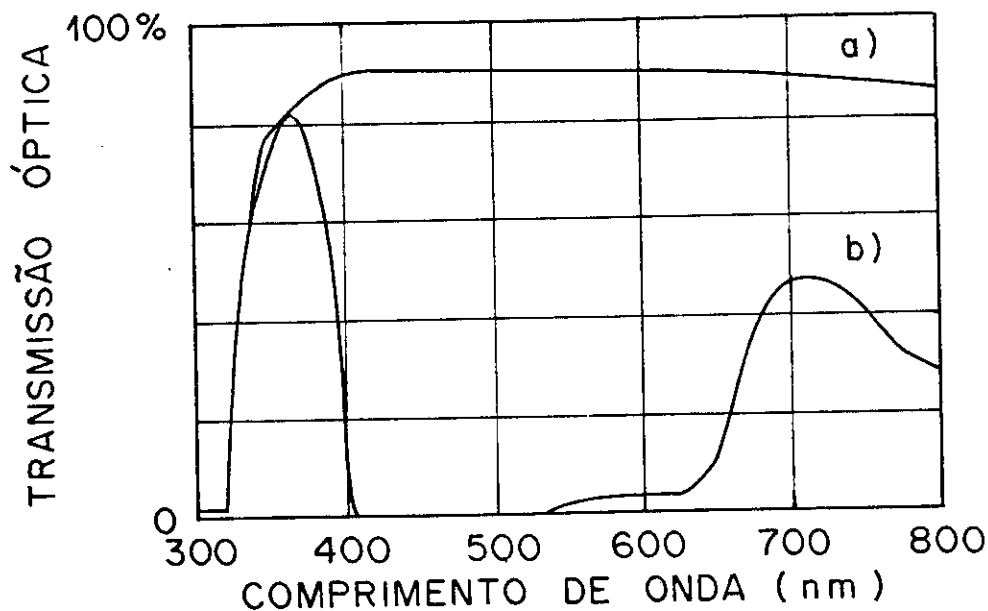


Fig.-25 Espectro de transmissão óptica. Amostra de vidro soda lime dopada com 0.8% de NiO (extraído da ref.1).

2.4.7 Cobre

Na Figura (26) o espectro PAS para a amostra com 0,8% CuO , apresenta absorções em quase toda região investigada. A previsão teórica fornece para Cu^{2+} bandas em torno de 760nm devido às transições: ${}^2\Gamma_3 \rightarrow ({}^2\Gamma_{t1}, {}^2\Gamma_{t4}, {}^2\Gamma_{t5})$ em simetria octaédrica com distorção tetragonal. Estas transições geralmente são misturadas provocando o aparecimento de absorção em todo visível, conforme o observado.

Na Figura (27) o espectro RPE desta amostra apresenta uma ressonância característica do Cu^{2+} com distorção tetragonal. A forte interação entre os íons de Cu^{2+} é responsável pela largura da linha apresentada.

Neste espectro observam-se ainda quatro linhas de ressonância características de interação hiperfina ($I = 3/2$) que o íon Cu^{2+} geralmente apresenta.

Assim, a espectroscopia fotoacústica mostrou a forte absorção que o Cu^{2+} apresenta no visível, e a ressonância paramagnética eletrônica forneceu tanto evidências da existência de distorção tetragonal, devido à simetria axial, como da interação hiperfina do Cu^{2+} .

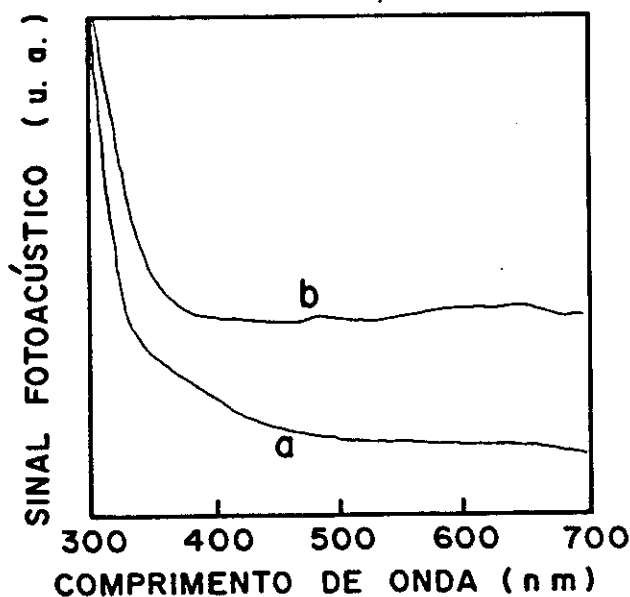


Fig.-26 Amplitude do sinal fotoacústico. a) vidro base b) vidro soda lime dopado com 0.8% CuO .

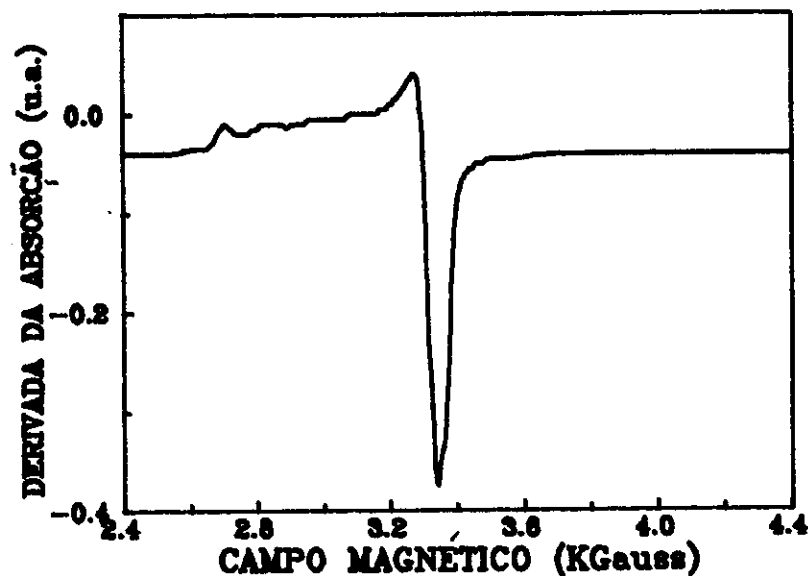


Fig.-27 Espectro RPE. Vidros soda lime dopado com 0.8% CuO .

Conclusões

Neste capítulo utilizamos a espectroscopia fotoacústica e a ressonância paramagnética eletrônica para estudar o vidro soda lime sílica dopado com íons da primeira série dos metais de transição, onde a PAS forneceu as bandas de absorção presentes no visível e a RPE as linhas de ressonância. Observamos na maioria dos casos que as duas técnicas, se usadas simultaneamente, são complementares no que se refere a informações sobre a posição estrutural dos íons. Os resultados foram comparados com as previsões teóricas e apresentaram uma excelente concordância.

Do ponto de vista prático, os resultados obtidos são utilizados para se modificar as condições de preparo das amostras (composição do vidro base, tempo e temperatura de fusão e a atmosfera de fusão), a fim de obter-se um comportamento óptico e magnético desejado.

Capítulo 3

3 Estudo de Vidros Dopados com Dois Íons Metálicos Através da Fase do Sinal Fotoacústico

O objetivo deste capítulo é estudar vidros soda lime sílica dopados com dois íons que apresentam absorção na região do visível através da fase do sinal fotoacústico. Apresentaremos o método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico, que permite a separação das contribuições de cada íon absorvedor na amostra, apesar destes estarem homogeneamente distribuídos⁽³⁶⁻³⁸⁾. Em seguida, determinaremos o tempo de relaxação não radiativo e o tempo de difusão térmica para cada íon absorvedor da amostra.

3.1 Método de Separação dos Espectros na Fase do Sinal Fotoacústico ($MS\Phi$)

Uma extensão da espectroscopia fotoacústica é o método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico^(4,36-40). Ele é aplicado em situações onde a amostra a ser analisada possui mais de um centro absorvedor. Cada um desses centros, absorvendo em comprimentos de onda diferentes, levarão tempos diferentes para absorver radiação e emitir calor, apresentando assim sinais fotoacústicos com fases diferentes.

Para medir-se estas fases utilizam-se dois amplificadores seletivos sintonizados em fase e em quadratura, onde cada um, com a ajuda de um microcomputador, registra um componente do vetor $S(\lambda)(S_0, S_{90})$ que representa o sinal fotoacústico⁽⁴⁾. Pode-se assim, obter a fase $\phi(\lambda)$ e o sinal $S(\lambda)$ para cada comprimento de onda do espectro, ou seja:

$$S(\lambda) = \sqrt{S_0^2(\lambda) + S_{90}^2(\lambda)} ; \phi(\lambda) = \arctg \frac{S_{90}(\lambda)}{S_0(\lambda)}$$

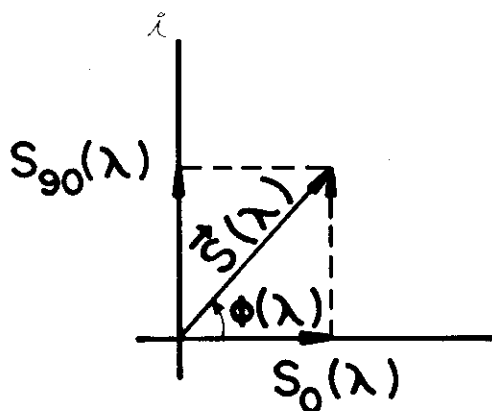


Fig.-28 Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico.

Conhecidos os componentes $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$ do sinal, pode-se fazer a projeção do espectro total em um ângulo de fase θ qualquer através da expressão:

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \cos \theta + S_{90}(\lambda) \sin \theta$$

Esta equação está representada na Figura (29).

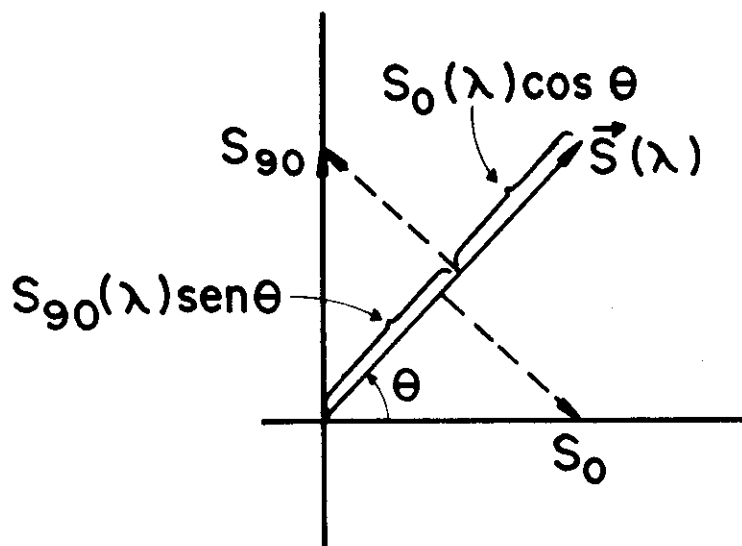


Fig.-29 Diagrama vetorial representando os componentes do sinal fotoacústico.

Para um dado ângulo θ' , que em uma certa região do espectro zera o pico de absorção, pode-se concluir que a fase naquela região é dada por $\theta = \theta' \pm 90^\circ$ (Fig. 30), onde o sinal $\pm$ é escolhido de modo a tornar $S(\lambda)$ positivo. Assim, a projeção correspondente ao ângulo θ representa o componente espectral de maior intensidade para a referida região do espectro.

Quando o espectro apresenta duas regiões com fases bem distintas, como é o caso dos vidros com dois centros absorvedores em comprimentos de onda diferentes, os componentes espectrais podem ser obtidos, assim como a diferença de fase entre eles. Esta diferença está relacionada com os tempos de relaxação não radiativos e os tempos de difusão térmica dos íons absorvedores.

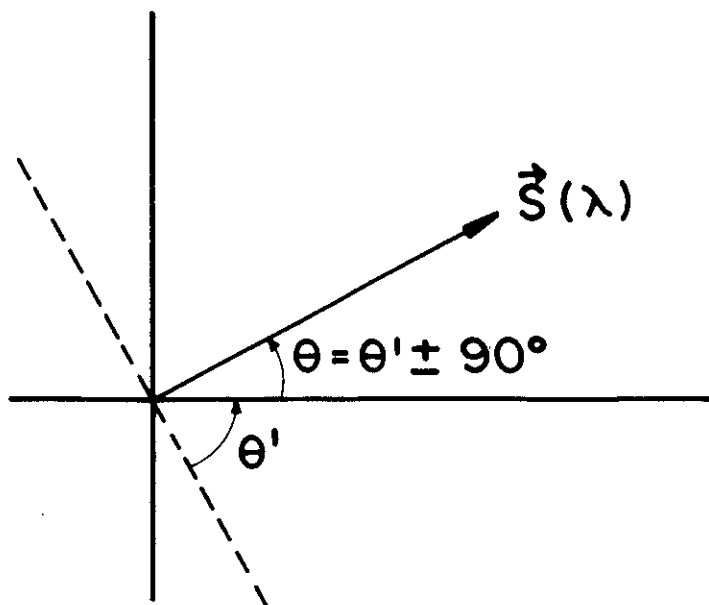


Fig.-30 Diagrama que representa as projeções do sinal fotoacústico.

3.1.1 Montagem Experimental

A Figura (31) representa a montagem experimental utilizada para o método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico ($MS\Phi$).

A fonte de luz é uma lâmpada de arco de xenônio de 1000 Watts de potência da Oriel Corp.

O modulador mecânico ("Chopper") é da Princeton Appl. Res., cuja fotocélula fornece ao amplificador sintonizado o sinal de referência de modulação que estabelece a relação com a fase do sinal.

O monocromador de varredura é Jarrel-Ash, com a rede de difração de 1180 linhas por centímetros e uma resolução de $12nm$ para a banda passante.

A célula fotoacústica possui: janela de quartzo de forma cilíndrica, com $6mm$ de diâmetro e $4mm$ de altura. Na Figura (32) vê-se um desenho esquemático desta

célula.

O microfone utilizado é capacitivo fabricado pela Bruel e Kjaer, modelo *BK 4166*.

Dois amplificadores "Lock-in" sintonizados registram os componentes do vetor $S(\lambda)$ para cada comprimento de onda, os quais são armazenados em um microcomputador *CBM 4032* (Comodore).

O sinal é normalizado pelo espectro do carvão, uma vez que a lâmpada não emite igualmente em todos os comprimentos de onda.

As amostras utilizadas foram vidro soda lime sílica dopadas com 0,4% MnO_2 - 0,01% Fe_2O_3 e 0,4% CoO - 0,01% Fe_2O_3 , já estudadas no capítulo 2. A percentagem de 0,01% de Fe_2O_3 presente no vidro base como contaminação, conforme informação do fabricante, foi por nós avaliada, através da *RPE*, e o resultado obtido concorda com tal informação.

Para as medidas, as amostras foram cortadas em discos de 5mm de diâmetro e 2mm de espessura, após serem polidas.

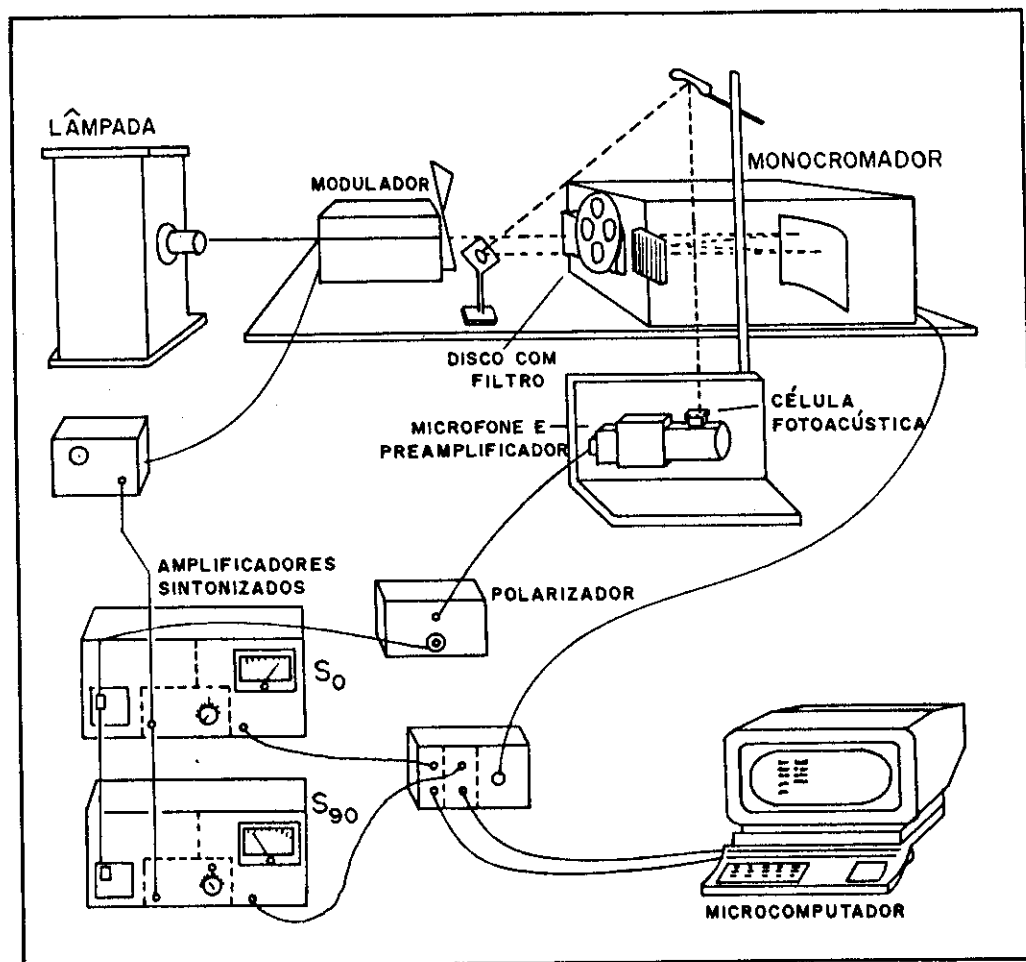


Fig.-31 Esquema experimental utilizado para as medidas através do $MS\Phi$.

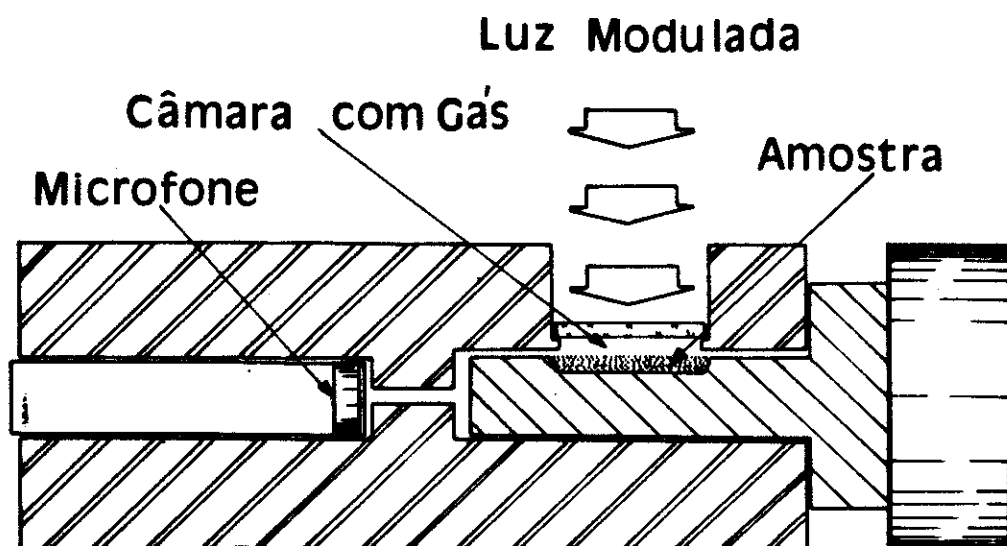


Fig.-32 Desenho esquemático da célula fotoacústica utilizada.

3.1.2 Resultados e Discussões

Para este estudo as medidas foram realizadas através de uma varredura de 300 a 800nm, com a frequência de modulação fixa. Durante este processo armazenaram-se os dois componentes $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$ do vetor $S(\lambda)$ que representa o sinal fotoacústico.

Depois de realizada a medida, trataram-se os dados armazenados fazendo simulações para diversos ângulos de fase, a fim de encontrar a projeção total do espectro para cada θ .

A Figura (33) mostra o espectro para a frequência de 100Hz da amostra 0,4% $CoO - 0,01\% Fe_2O_3$. A banda de 380nm é devida ao Fe^{3+} através da transição ${}^6T_1 \rightarrow {}^4T_5(D)$ e as três bandas do Co^{2+} em 540, 590 e 640nm são devidas à transição ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_4(P)$.

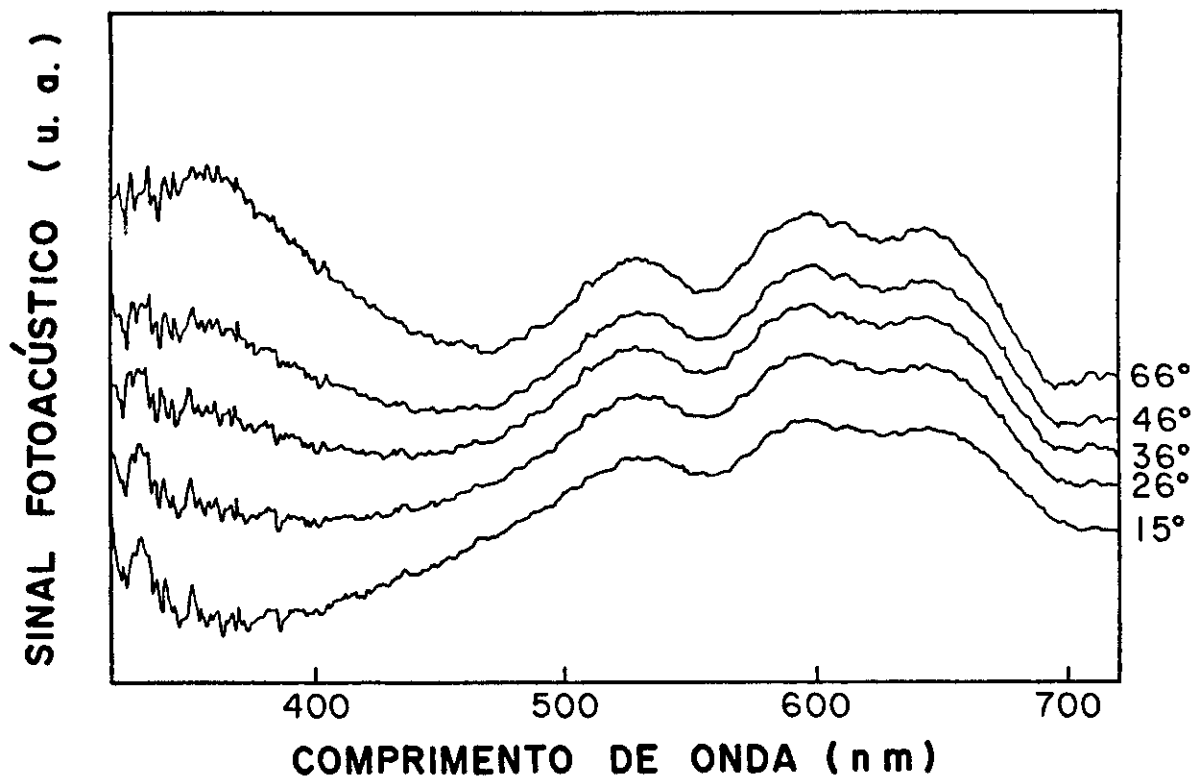


Fig.-33 Espectro fotoacústico da amostra com 0.4% CoO - 0.01% Fe_2O_3 para a frequência de 100 Hz . Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. (zerando o pico de absorção do íon Fe^{3+}).

Na figura anterior pode-se observar que à medida que o ângulo de fase vai sendo alterado, o pico de absorção do Fe^{3+} diminui, até desaparecer por completo em 15° . Isto significa que o pico máximo de absorção desta banda ocorre para o ângulo de fase de 105° , conforme a expressão $\theta = \theta' \pm 90^\circ$. Analogamente, figura (34), para os picos de 540, 590 e 640 nm tem-se que a absorção máxima ocorre em torno do ângulo de 77° .

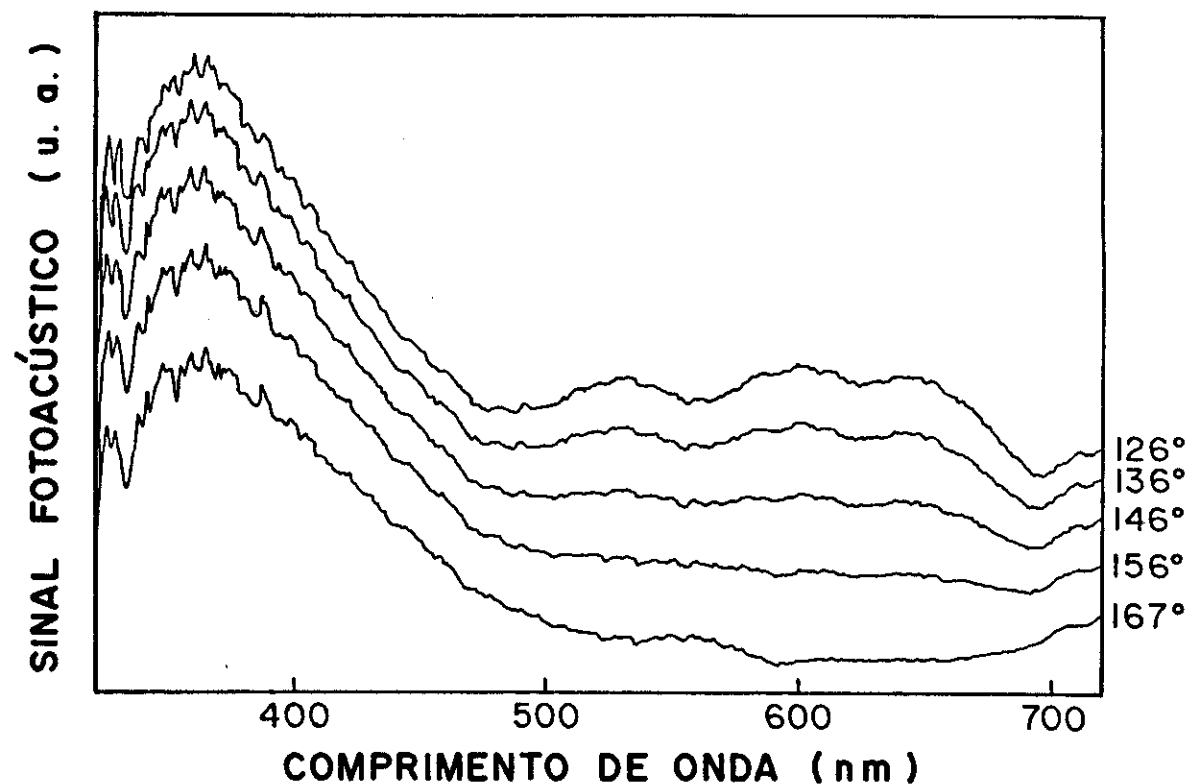


Fig.-34 Espectro fotoacústico da amostra com 0.4% CoO – 0.01% Fe_2O_3 para a frequência de 100 Hz . Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. (zerando o pico de absorção do íon Co^{2+}).

Para a amostra com 0.4% MnO_2 - 0.01% Fe_2O_3 , o pico em 380nm também é atribuído ao Fe^{3+} enquanto o de 470 é devido ao Mn^{3+} . Na Figura (35), obtida para frequência de 25 Hz, a banda centrada em 380nm foi zerada em 42° , indicando que a sua intensidade máxima está em 132° . A banda de 470nm tem sua máxima intensidade em 122° .

Na Figura (35) nota-se que à medida que se muda o ângulo de fase a banda larga de 470nm vai sendo resolvida, mostrando que o $MS\Phi$ pode resolver bandas que estejam misturadas.

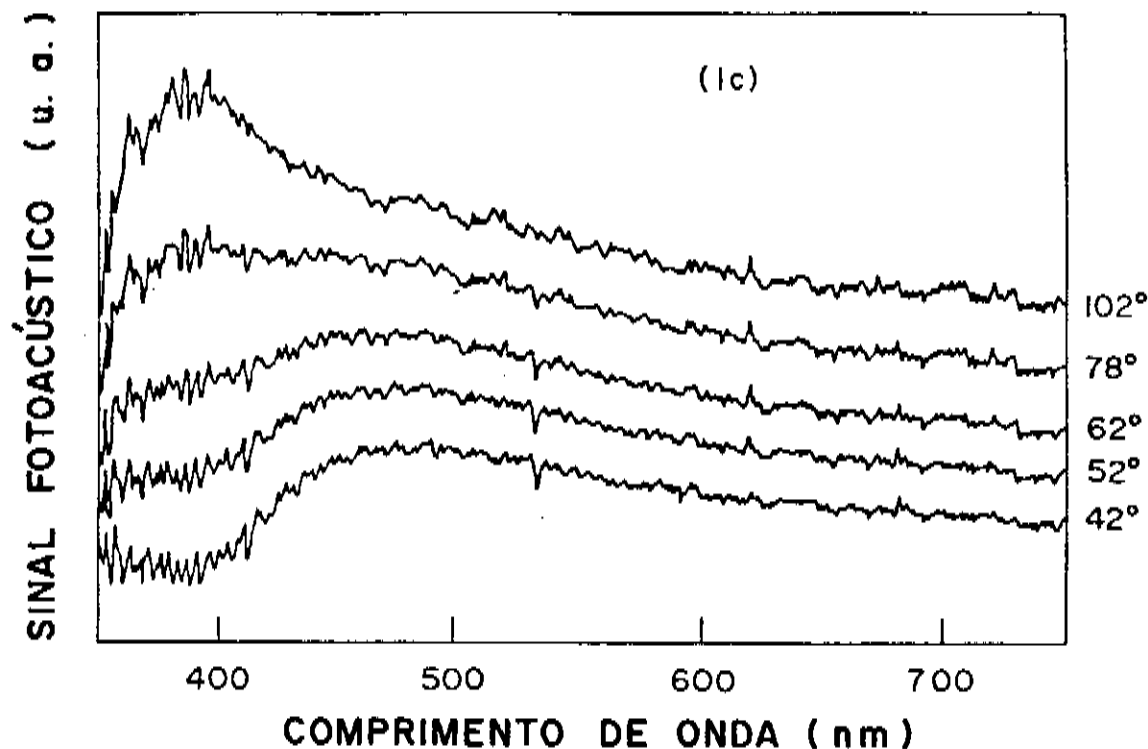


Fig.-35 Espectro fotoacústico da amostra com 0.4% MnO_2 - 0.01% Fe_2O_3 para a frequência de 100 Hz. Cada curva representa a projeção total do espectro para o ângulo de fase indicado. (zerando o pico de absorção do íon Fe^{3+}).

A Figura (36) mostra a representação vetorial destes centros absorvedores. Portanto, o ($MS\Phi$) permitiu a separação das contribuições de cada centro absorvedor da amostra, embora estivessem homogêneamente nela distribuídos.

Trata-se de um resultado interessante, que amplia a utilização do $MS\Phi$ para sistemas com misturas homogêneas, uma vez que ele foi desenvolvido inicialmente para estudos de amostras em camadas, como é o caso das folhas de vegetais⁽⁴⁰⁾. Neste caso o $MS\Phi$ foi utilizado para separar a contribuição de cada camada da folha para o espectro de absorção óptica.

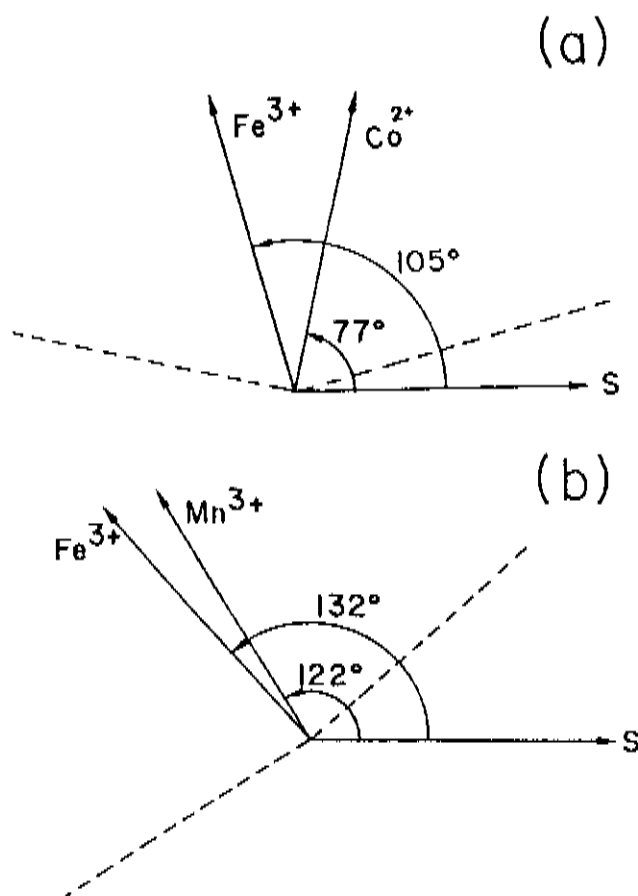


Fig.-36 Representação vetorial dos centros absorvedores. a) amostra com 0.4% CoO - 0.01% Fe_2O_3 ; b) amostra 0.4% MnO_2 - 0.01% Fe_2O_3 .

3.2 Determinação dos Tempos de Relaxação Não Radiativos e dos Tempos de Difusão Térmica dos Centros Absorvedores

O tempo de relaxação não radiativo, chamado de τ , é o tempo que um determinado centro absorvedor leva para absorver energia da radiação incidente e emitir calor. Considerando o sistema como sendo composto de apenas dois níveis, τ é um tempo médio de decaimento entre a transição eletrônica, no caso de absorção no visível, e a entrega da energia para a rede via "fonons".

O tempo de difusão térmica, τ_β , dentro do comprimento de absorção óptica, l_β , é definido como:

$$\tau_\beta = \frac{l_\beta^2}{\alpha}$$

$\tau_\beta \rightarrow$ tempo de difusão térmica

$l_\beta \rightarrow$ comprimento de absorção óptica

$\alpha \rightarrow$ difusividade térmica

A fase do sinal fotoacústico pode ser usada para determinar τ e τ_β , desde que se conheça o mecanismo dominante que gera o sinal fotoacústico, isto é, se é expansão térmica, difusão térmica ou efeito termoelástico (vide seção (1.1.3)). Para identificar o mecanismo dominante, obtivemos experimentalmente a dependência do sinal com a variação da frequência de modulação nas amostras de vidro dopadas com $MnO_2 - Fe_2O_3$ e $CoO - Fe_2O_3$, para cada centro absorvedor. Isto foi feito a partir do arranjo experimental adotado no método de separação dos espectros na fase ($MS\Phi$) visto na seção anterior, com a diferença de que mantivemos o monocromador fixo no comprimento de onda de máxima absorção da banda estudada, para assim fazer-se a varredura de frequência de modulação desejada. Como re-

sultado, obtivemos, num gráfico de sinal versus frequência, uma dependência ω^{-1} , conforme mostra a Figura (37).

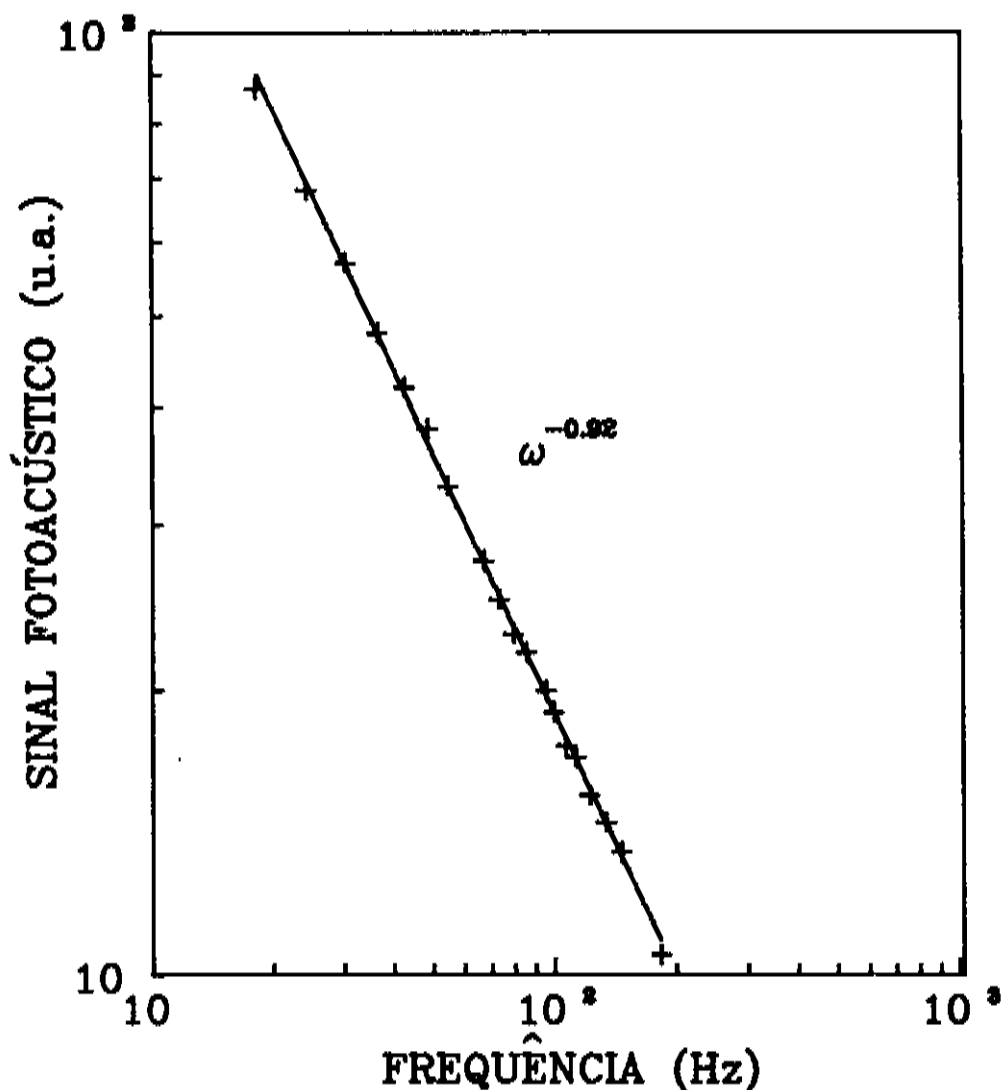


Fig.-37 Dependência do sinal versus frequência em $590nm$ para a amostra $0.4\%CoO - 0.01\%Fe_2O_3$.

Com esta dependência de frequência, com a amostra termicamente grossa e o espectro resolvido (seção (1.1.4)), concluímos que o mecanismo de geração de sinal foi o de expansão térmica da amostra.

Os cálculos para determinação da expressão que relaciona a fase do sinal, a frequência de modulação, τ e τ_β para o mecanismo de expansão térmica, estão no apêndice 2. A expressão obtida é:

$$\phi = -\frac{\phi}{2} - \arctg \omega \tau - \arctg \left\{ \frac{1}{\left[\left(2\omega\tau_\beta \right)^{1/2} - 1 \right]} \right\}$$

Para avaliar o comportamento da equação acima foi feita uma simulação teórica no intervalo de frequência de 0 a 150 Hz. Observou-se que para uma alteração de fase de 5° com τ fixo em 5 ms, τ_β variou de 200 a 800 μ s, figura (38). Desta figura, nota-se que para obter-se um valor mais preciso para τ_β é necessário que as medidas sejam realizadas principalmente na região de frequência mais alta. No entanto, para τ_β fixo em 400 μ s, Figura (39), τ variou de 2,5 a 10 ms para a mesma alteração de fase, evidenciando que τ é um parâmetro que pode ser obtido a partir do ajuste teórico dos dados experimentais com relativa precisão.

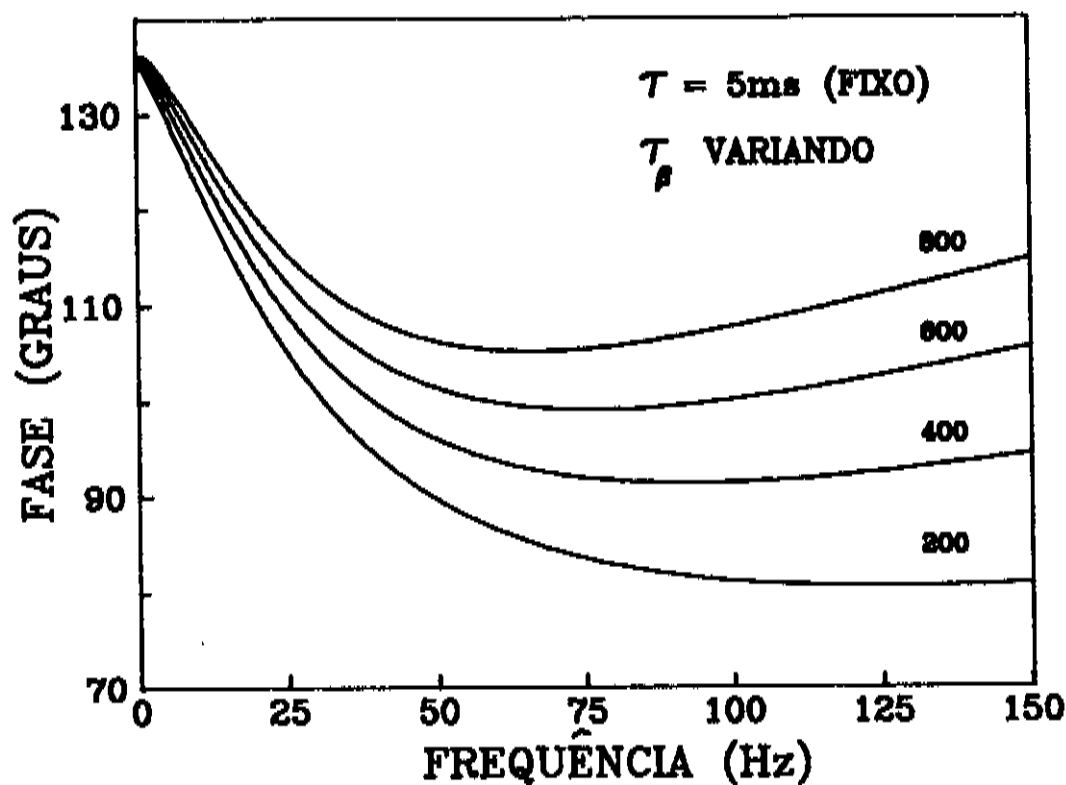


Fig.-38 Simulação teórica de τ e τ_β com τ fixo em 5ms e τ_β variando de 200 a 800 μs .

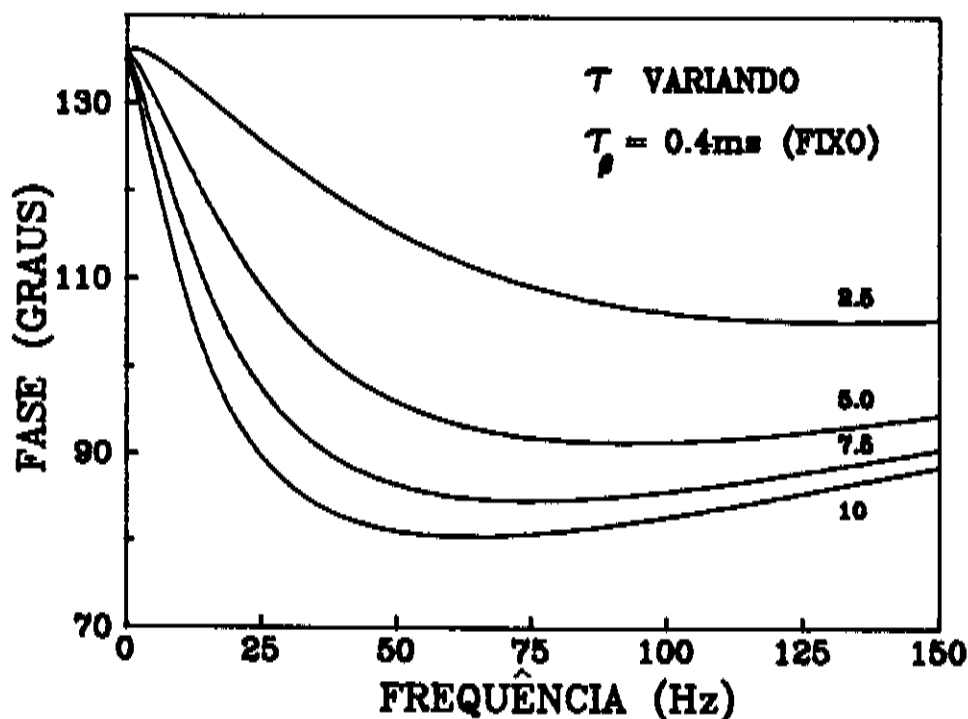


Fig.-39 Simulação teórica de τ e τ_β com τ_β fixo em $400\mu s$ e τ variando de 2,5 a 10ms.

O procedimento experimental adotado para as medidas foi o arranjo usado na determinação da dependência do sinal com a frequência, descrito anteriormente, medindo-se a fase do sinal para cada ω .

A Figura (40) apresenta o ajuste teórico obtido a partir dos pontos experimentais no comprimento de onda de $590nm$, da amostra dopada com 0,4% CoO - 0,01% Fe_2O_3 , cuja banda é característica do íon Co^{2+} , Figura (27). Neste ajuste teve-se $\tau = 5.32ms$ e $\tau_\beta = 170\mu s$. Na Tabela (3) estão representados os valores de τ e τ_β para cada centro absorvedor das duas amostra estudadas.

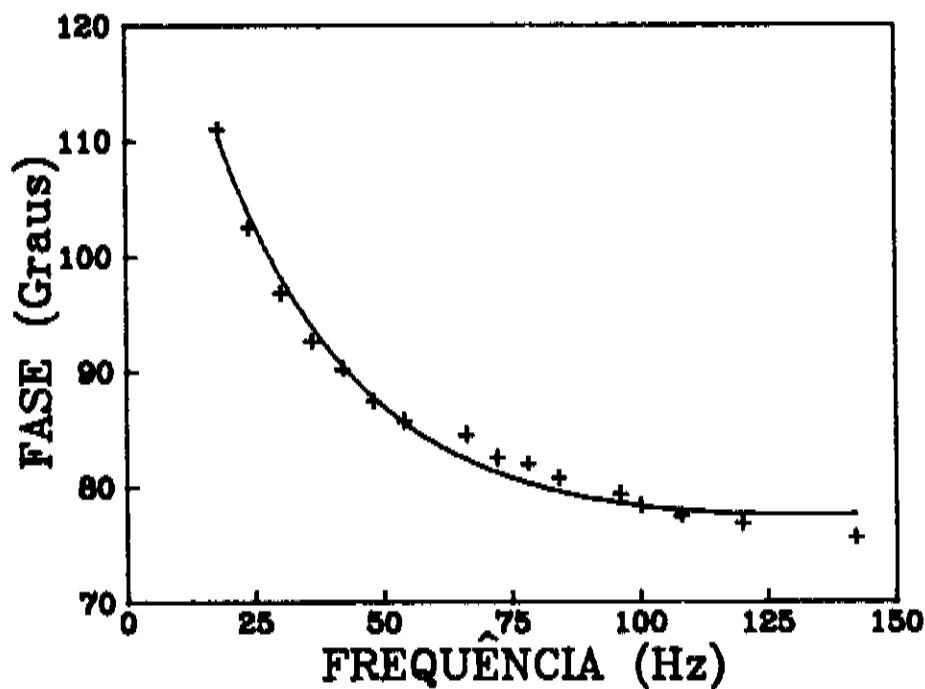


Fig.-40 Ajuste teórico dos dados experimentais através da equação que relaciona a fase do sinal com a frequência e os tempos de relaxação.

Tabela - 3

Amostra	íon	τ (ms)	τ_B (μ s)	λ (nm)
0.4% CoO -	Fe^{3+}	2.28	327	390
0.01% Fe_2O_3	Co^{2+}	5.32	170	590
0.4% MnO_2 -	Fe^{3+}	2.47	354	390
0.01% Fe_2O_3	Mn^{3+}	3.19	313	470

Conclusões

Neste capítulo, através da fase do sinal fotoacústico, pudemos separar as contribuições de cada íon absorvedor homogêneamente distribuídos na amostra, e os tempos de relaxação destes centros absorvedores. Embora a sensibilidade do sistema não tenha permitido a determinação adequada de τ_β , uma vez que o sinal apresentado tornou-se pouco intenso para frequências acima de 100 Hz, τ foi obtido de modo significativo.

O método utilizado mostrou-se, sem dúvida, adequado para a obtenção dos parâmetros térmicos e da separação das contribuições dos distintos centros absorvedores.

Capítulo 4

4 Metafosfato de Ferro

Neste estudo por intermédio da *RPE* e da *PAS*, foram investigadas as transformações estruturais sofridas pelo metafosfato de ferro em função de tratamento térmico. Trata-se de um material desenvolvido no instituto de química da Unicamp, a partir de um tipo de processo "Sol Gel"¹, cujo objetivo final é obter um vidro transparente para o visível. Do ponto de vista tecnológico, os vidros de fosfatos se caracterizam por apresentar alta transmissão no ultravioleta, até cerca de 150nm, e também por comportar-se como "vidro spin".

Os metafosfatos quando têm metais em sua composição, principalmente o ferro, vitrificam-se facilmente⁽²³⁾. Suas aplicações técnicas dependem do comportamento característico apresentado em termos de reações químicas, mobilidades, fenômenos de superfície, envolvimento estrutural, etc.

No que se refere à caracterização anterior^(41,42), este material foi analisado através da espectrofotometria de infravermelho, titulação, difratograma de raio-X, medidas de densidade, micrografias e perda de massa. Com estas análises verificaram-se as seguintes transformações do material: nas ligações $P - O$, $P - O - P$ e $Fe - O$; perda de massa e modificações na densidade em função da temperatura; conteúdo de 21,8% para Fe e de 22,6% para fósforo (P), indicando que a fórmula correspondente do composto obtido é: $Fe_2P_4O_{13}xH_2O$.

4.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir de uma solução com 250ml de água a 1.5 molar de metafosfato de sódio, que foi rapidamente adicionada a outra solução

¹Este procedimento pode ser adotado na obtenção de outros materiais, como por exemplo magnetita sintética⁽⁴³⁾.

de 250ml de água a 1 molar de nitrato de ferro, sob forte agitação. Neste processo, um volumoso pó branco é precipitado, que depois de centrifugado ($800 \times g$ durante 5 minutos), coletado, lavado com 500ml de água e centrifugado outra vez, torna-se um sólido. Em seguida, este sólido foi deixado num forno a uma temperatura de 150°C por 8 horas, obtendo-se assim a amostra que chamaremos de original (*IMP*).

Esta amostra original foi triturada e peneirada numa tela nº 200, para garantir que a granulação do pó fosse menor que $0.74\mu\text{m}$. Para o tratamento térmico realizado, o tempo de aquecimento foi de 2 horas. O processo não foi cumulativo. Para cada nova temperatura partia-se da amostra original. As medidas, tanto as citadas como as de *RPE* e *PAS*, foram realizadas para cada temperatura de tratamento térmico, depois que a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente.

As medidas de ressonância foram realizadas à temperatura ambiente e em banda *X*. Foi utilizado um padrão (*DPPH*) para acompanhar o acoplamento da cavidade, uma vez que a ressonância é extremamente intensa para este material, e estávamos interessados numa medida quantitativa. As amostras foram preparadas com uma massa de 0,6mg e colocadas num dispositivo de teflon, presas com graxa de vácuo. Este dispositivo foi colocado num tubo de quartzo e preso na cavidade de modo a manter sempre a mesma posição da amostra e do padrão. A Figura (41) ilustra o arranjo experimental adotado. A potência utilizada foi de 5mW, e os espectros foram armazenados em um microcomputador *SID - 501*.

As medidas de *PAS* foram realizadas à temperatura ambiente no espectrômetro *EDT* modelo *OAS-400* de 300 a 700nm e a uma frequência de modulação de 80Hz.

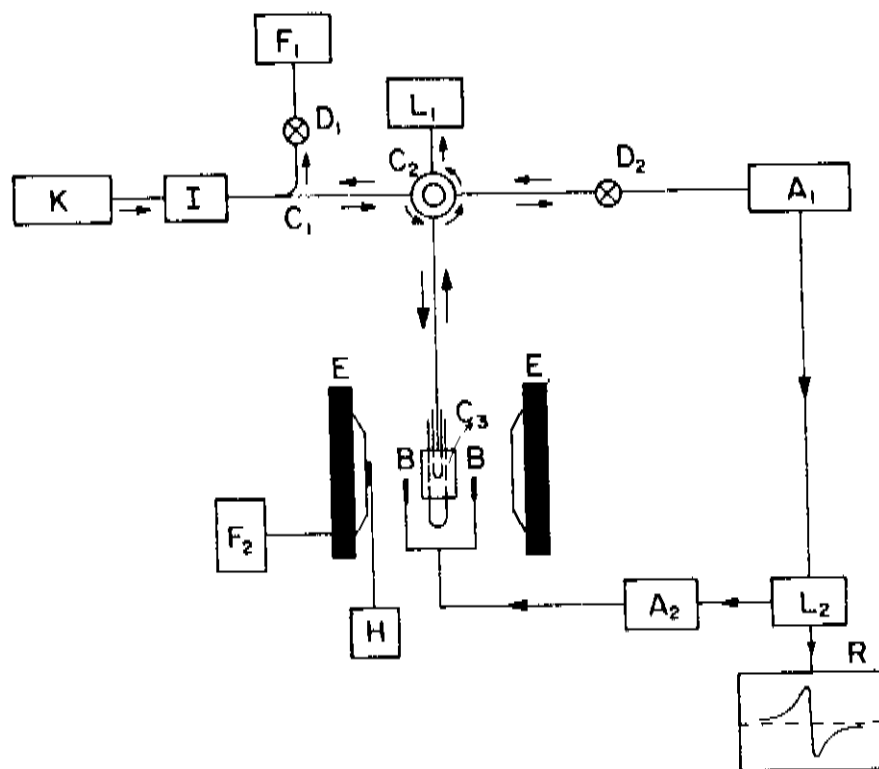


Fig.-41 Sistema detector de *RPE*: na cavidade utilizaram-se dois tubos de quartzo, de modo que o interno, onde se põe a amostra, se mantivesse na mesma posição em todas as medidas.

K - gerador de microondas (*Klystron*); *E* - eletroímã

I - isolador de microondas; *D*₂ - diodo detector

*C*₁ - acoplador direcional de microondas; *H* - ponta de prova Hall

*D*₁ - diodo detector de microondas; *R* - registrador gráfico *XY*.

*F*₁ - medidor de frequência; *L*₁ - carga com acoplamento

*C*₂ - circulador de microondas

*C*₃ - cavidade ressonante (com dois tubos de quartzo)

*A*₁ - amplificador e pré de banda estreita

*L*₂ - detector sensível a fase

*A*₂ - amplificador das modulações do campo

B - bobinas de modulação do campo

*F*₂ - fonte de corrente do eletroímã

4.2 Resultados e Discussões

A Figura (42) mostra os espectros *RPE* do metafosfato de ferro em função da temperatura de tratamento térmico. A ressonância observada é devida ao íon Fe^{3+} . Comparada aos resultados obtidos no Capítulo 2 para este íon no vidro soda lime, nota-se que as ressonâncias lá obtidas, para valores do fator g diferentes de 2.00, não estão presentes. Isto indica que o íon Fe^{3+} não faz parte da estrutura do metafosfato, mas sim se apresenta em posições intersticiais da rede como balanceador de carga ou na forma de óxido, com uma simetria aproximadamente regular.

Nesta figura, pode-se observar também a existência de mais de uma linha de ressonância em torno de $g = 2.00$. Elas modificam-se sensivelmente à medida que a temperatura aumenta. Da amostra original até $620^{\circ}C$, nota-se a presença de uma linha que aumenta sua largura à medida que a temperatura aumenta, enquanto para temperaturas acima de $620^{\circ}C$, a forma do espectro volta a apresentar linhas estreitas.

Cada um destes espectros foram ajustados teoricamente por uma soma de duas ou três derivadas de lorentzianas, (equação 1), conforme o caso.

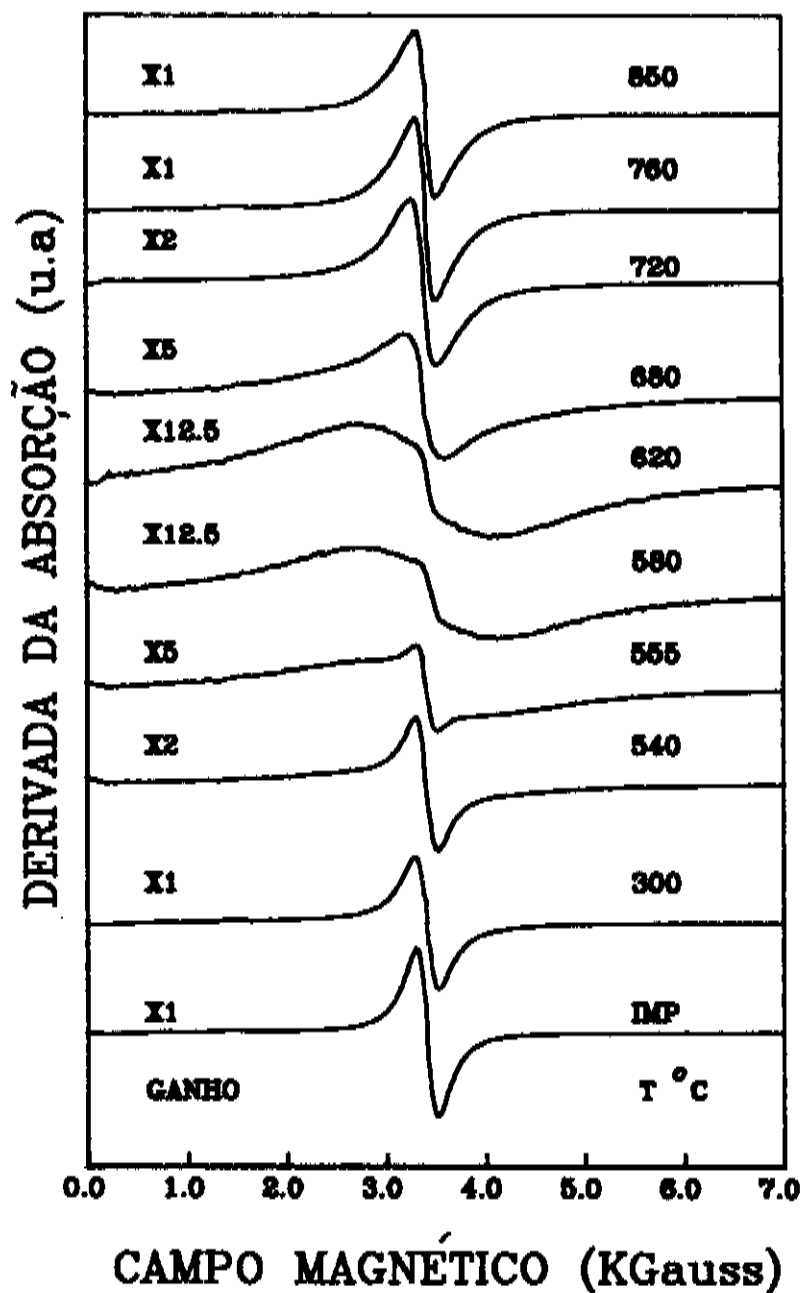
$$Y'(H) = A_1 \frac{X_1}{(1 + X_1^2)^2} + A_2 \frac{X_2}{(1 + X_2^2)^2} + A_3 \frac{X_3}{(1 + X_3^2)^2} \quad (1)$$

onde $A_i \rightarrow$ é amplitude do sinal

$$X_i = \frac{H_{Ri}}{\Delta_{Hi}}$$

H_{Ri} = Campo de ressonância

Δ_{Hi} = Largura de linha

Fig.-42 Espectro *RPE* para cada temperatura de tratamento térmico.

Os resultados deste ajuste estão representados na Tabela (4). Para as amostras compreendidas entre a original e a de 620°C , o ajuste foi realizado através da soma de duas lorentzianas, enquanto para aquelas entre 680°C e 850°C , o ajuste foi feito com três linhas. Esta escolha adotada para os ajustes, pode ser justificada a partir da figura (43), onde observa-se que ao tentar-se ajustar a amostra original (IMP) com três linhas (—), o programa atribuiu a terceira linha ao ponto fora do comportamento normal dos dados experimentais, que é devido ao padrão utilizado (DPPH). Isso indica que esta terceira linha não existe fisicamente, e que o ajuste dever ser realizado com apenas duas linhas (— —). Ao contrário, para as temperaturas de 680 a 850°C , o ajuste apresentou melhor concordância quando foi executado através da soma de três linhas (—), conforme mostra a figura (43), curva b), para a temperatura de 680°C .

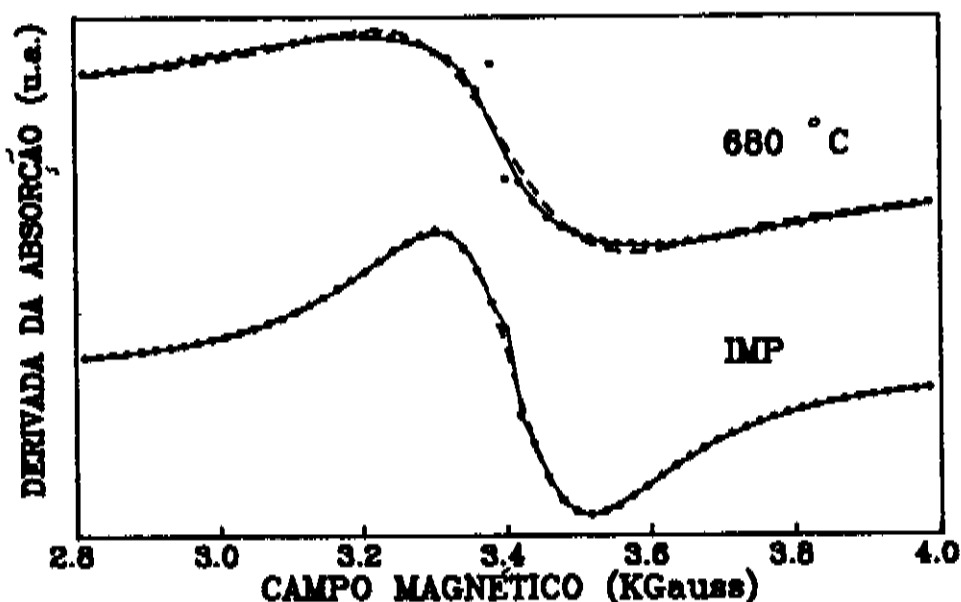


Fig.-43 Ajuste teórico dos dados experimentais. a) Melhor ajuste com duas linhas (amostra original) (— —) b) Melhor ajuste com três linhas (amostra de 680°C) (—). Os pontos representam os dados experimentais.

Temperatura	Sítio A			Sítio B			Sítio C			Sítio D		
$^{\circ}\text{C}$	g	ΔH	I	g	ΔH	I	g	ΔH	I	g	ΔH	I
IMP	1.99	236	0.39	1.99	128	0.08	-	-	-	-	-	-
154	1.99	287	0.51	1.99	147	0.26	-	-	-	-	-	-
209	2.02	608	0.32	1.99	188	0.46	-	-	-	-	-	-
253	2.03	746	0.47	1.99	192	0.48	-	-	-	-	-	-
300	2.01	838	0.64	1.99	203	0.45	-	-	-	-	-	-
350	2.02	865	0.63	1.99	206	0.37	-	-	-	-	-	-
403	2.05	913	0.66	2.00	205	0.27	-	-	-	-	-	-
466	2.04	966	0.80	1.99	192	0.26	-	-	-	-	-	-
540	2.00	1124	0.85	1.99	191	0.15	-	-	-	-	-	-
555	2.00	1169	0.98	1.99	150	0.02	-	-	-	-	-	-
580	1.97	1244	0.79	1.98	181	0.01	-	-	-	-	-	-
620	2.00	1245	0.99	1.98	149	0.01	-	-	-	-	-	-
680	2.03	1268	0.92	-	-	-	2.01	114	0.01	2.01	361	0.16
720	2.04	1241	0.43	-	-	-	2.00	141	0.05	1.99	353	0.45
760	2.03	514	0.27	-	-	-	2.00	134	0.14	2.02	334	0.68
850	1.98	122	0.09	-	-	-	2.01	267	0.15	2.02	397	0.79

Tabela 4 - Parâmetros ajustados através da equação (1), para cada temperatura. O erro estimado é de 0.03 para o fator g e 50 Gauss para a largura de linha. A intensidade de cada sítio foi normalizada com relação ao valor médio das intensidades totais e expressa em unidades arbitrárias. Onde:

ΔH - Largura de linha em Gauss

g - Fator g de Landé

I - Intensidade normalizada do sítio correspondente

Obs.: Nas figuras 44 e 45, o sítio A corresponde a (+), o B a ($\square$), o C a ($\blacktriangle$) e o D a ($\bullet$)

A Figura (44) representa o comportamento da largura das linhas ajustadas em função da temperatura de tratamento térmico enquanto a Figura (45) apresenta a intensidade normalizada destas linhas, com relação ao valor médio da intensidade total de cada temperatura, ou seja $A_i (\Delta H_i)^2$.

Na Figura (46), tem-se o difratograma de raio-X destas amostras, onde observa-se inicialmente, a partir da amostra original, uma estrutura cristalina, que diminui à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, até desaparecer em 620°C . Nesta região, tem-se ainda uma envoltória nos espectros apresentados que é característica da fase amorfa do material, cujo máximo se encontra em torno de 620°C . Portanto, o difratograma de raio-X indica a presença simultânea de duas fases, uma amorfa e outra cristalina, nesta região de tratamento térmico.

Para a região entre 680 e 850°C , o material volta a cristalizar e o espectro de raio-X mostra o aparecimento de novas linhas, e também suas intensidades aumentadas.

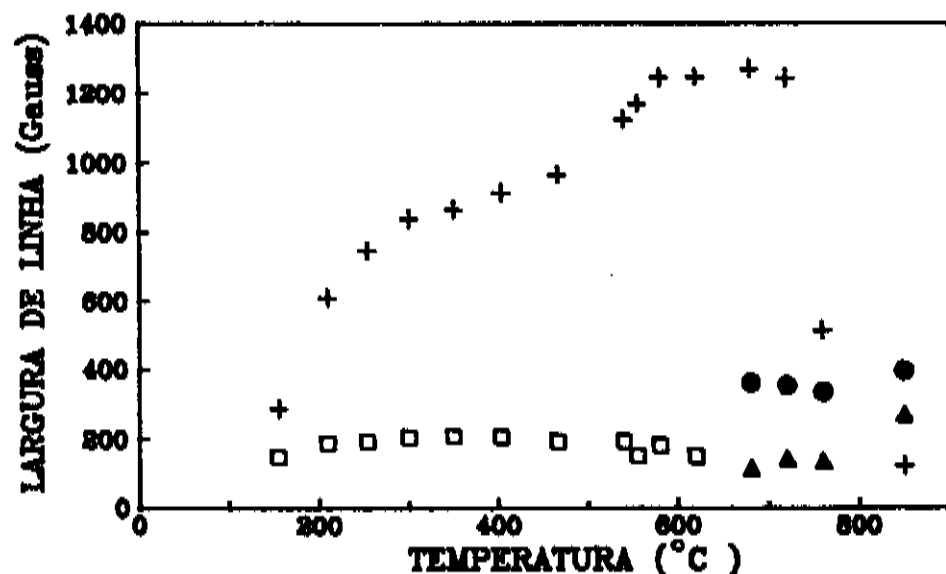


Fig.-44 Comportamento da largura de linha de *RPE* em função da temperatura de tratamento térmico. As cruzes representam a fase amorfa enquanto os outros símbolos representam diferentes fases cristalinas.

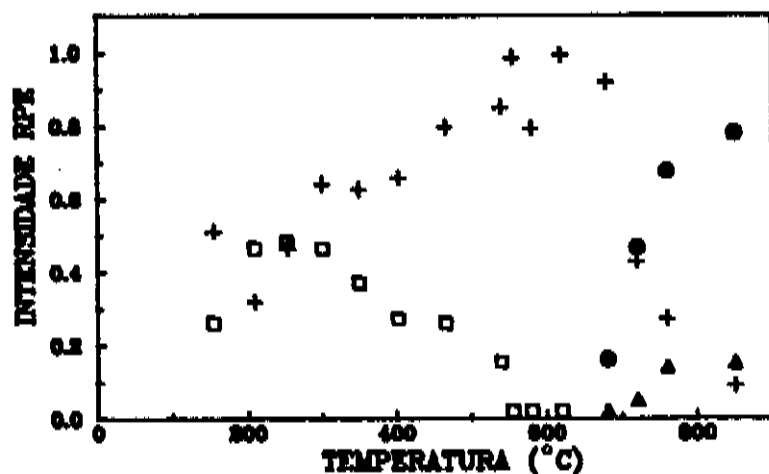


Fig.-45 Comportamento da intensidade *RPE* ($A_i \Delta H_i^2$) em função da temperatura de tratamento térmico. As cruzes representam a fase amorfa, enquanto os outros símbolos representam as diferentes fases cristalinas.

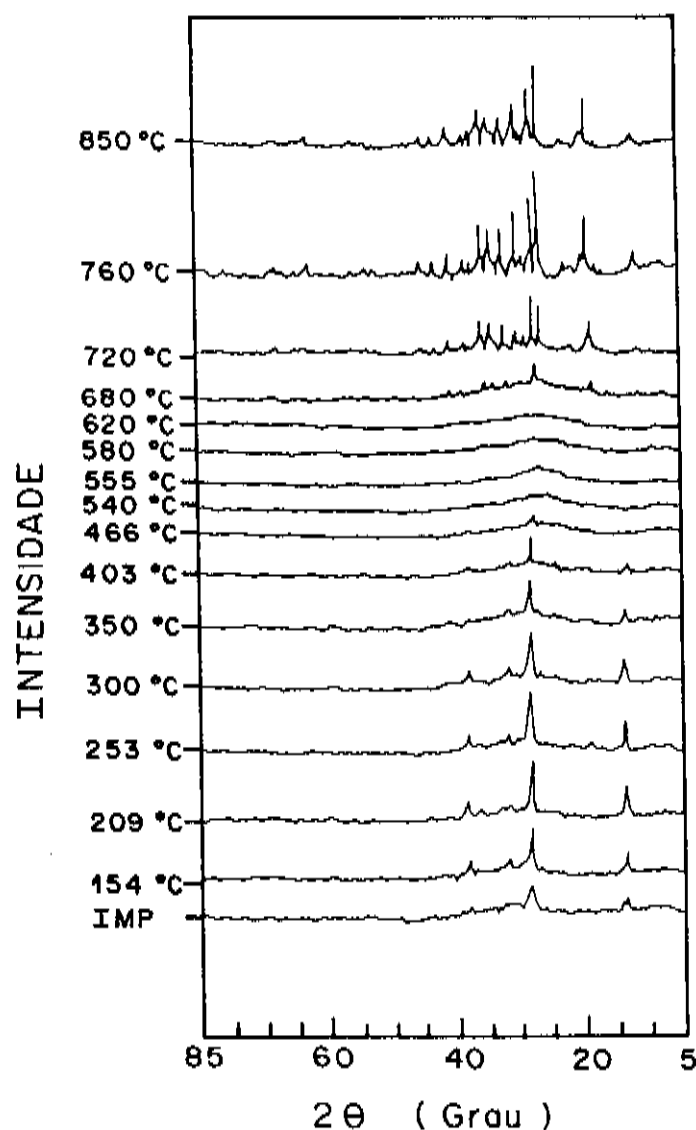


Fig.-46 Comportamento do espectro de raio-X do Fe^{3+} no metafosfato de ferro em função da temperatura de tratamento térmico.

A Figura (47) mostra o espectro fotoacústico obtido para as amostras preparadas às temperaturas: original, 580, 680, 720 e 760°C. As bandas de absorção presentes são devidas ao íon Fe^{3+} , que de acordo com a Tabela (1) (seção 2.1.1) do Capítulo 2 são atribuídas às seguintes transições: $360nm \rightarrow {}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_5(D)$; $435nm \rightarrow {}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_3(G)$; $530nm \rightarrow {}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_5(G)$; $660nm \rightarrow {}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_4(G)$.

Na Figura (47), nota-se ainda a evolução destas bandas ópticas em função do tratamento térmico: para amostra original o espectro apresenta quatro bandas satisfatoriamente resolvidas, enquanto para 580°C e 680°C, elas tornam-se muito largas com uma resolução muito pobre. Para as temperaturas de 720°C e 760°C, os espectros voltam a apresentar ótima resolução das bandas.

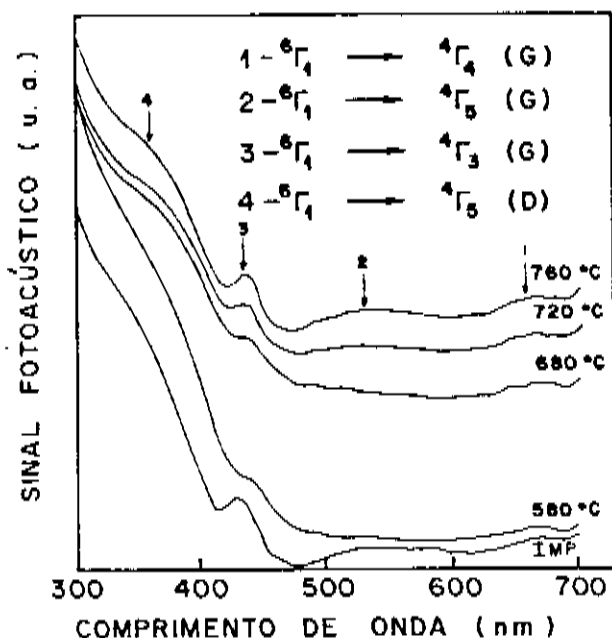


Fig.-47 Espectro fotoacústico do íon Fe^{3+} em metafosfato de ferro em função da temperatura de tratamento térmico. A frequência de modulação utilizada foi de 80 Hz.

Dos resultados apresentados, a espectroscopia fotoacústica e o difratograma de raio-X, indicam três regiões distintas para este material em função do tratamento térmico. Na primeira, em baixas temperaturas, tem-se a evidência da presença predominante de uma fase cristalina; na segunda, em torno de 620°C , o material é predominantemente amorfo; enquanto na terceira, acima de 620°C , a fase cristalina prevalece. No entanto, a ressonância paramagnética eletrônica, embora tenha mostrado um comportamento análogo a estas duas técnicas em termos da mudança da forma de linha, indicou através do ajuste teórico citado anteriormente, a possibilidade da presença do íon Fe^{3+} em quatro posições distintas no metafosfato de ferro. Nas duas primeiras, que se encontram na região da amostra original até 620°C , uma posição do íon é na fase cristalina do metafosfato($\square$), enquanto a outra é na parte amorfa(+), que tem um máximo em torno de 620°C . As outras duas posições estão na região de 680 a 850°C , e são cristalinas, ($\bullet$, $\blacktriangle$), apresentando uma delas largura de linha da ordem de 135 gauss($\blacktriangle$) e a outra aproximadamente 390 gauss($\bullet$). A terceira linha ajustada neste intervalo(+) corresponde àquela da fase amorfa da região anterior, e neste caso apresenta sua largura bem diminuída.

O alargamento da ressonância devido à fase amorfa de 246 para 1245 gauss, (Figura (44), (+)), pode ser explicado pela desidratação que ocorre em função do tratamento térmico. Na parte amorfa do material, os sítios de metafosfato são ligados e eletricamente balanceados pelos íons de Fe^{3+} , que são rodeados por água, uma vez que o material produzido é hidratado. Com o aumento da temperatura, a eliminação da água permite a formação de espécies polinucleares, em particular as binucleares. Estas espécies citadas, fazem com que os íons de ferro se aproximem uns dos outros favorecendo o aparecimento da interação spin-spin, responsável pelo alargamento da linha. A outra linha estreita, observada até 620°C (Figura (44), ($\square$)), que é devida à fase cristalina, tem sua largura aumentada suavemente

até atingir um máximo próximo de 350°C . Por outro lado, a concentração desta linha, (Figura (45), ($\square$)) tem um máximo perto de 300°C e quase desaparece em 580°C . Embora não se possa afirmar que esta fase cristalina contenha água, o comportamento da largura de linha indica a saída de água desta fase.

Na região acima de 680°C , onde as três linhas de ressonância ajustadas foram identificadas como sendo uma devida à fase amorfa(+) e as outras duas como cristalinas, nota-se que a primeira, a amorfa, tem sua intensidade diminuída devido ao processo de cristalização que ocorre, enquanto o estreitamento desta linha se deve ao afastamento mútuo dos íons de ferro desta fase, também devido à cristalização.

No que se refere às duas linhas cristalinas ajustadas nesta região, suas intensidades aumentam com a temperatura, concordando com os resultados de raio-X e PAS.

No que se refere à simetria em que o íon Fe^{3+} se apresenta neste material, não se pode diferenciar entre tetraédrica e octaédrica, por este íon corresponder a uma configuração $3d^5$. No entanto, do fato de não se observarem ressonâncias para valores do fator g diferentes de 2.00, tem-se que este íon não está envolvido por simetrias distorcidas, ou seja, se apresenta no material principalmente em posições intersticiais, com simetria regular.

As quatro estruturas discutidas a partir dos dados experimentais através das três técnicas, devem ocorrer em função de diferentes arranjos dos sítios de metafosfato ligados pelo íon Fe^{3+} , ou também devido ao mesmo arranjo, porém, com troca de sítios diferentes.

Conclusões

Através da *RPE* e da *PAS*, observou-se a coexistência e a evolução das estruturas cristalinas e amorfa do metafosfato de ferro em função do tratamento térmico. A *RPE* permitiu também a identificação do íon Fe^{3+} como sendo um componente fora da estrutura do material, em posições intersticiais da rede, e a *PAS* permitiu também a identificação das bandas com as suas possíveis transições ópticas.

Os resultados de *RPE* e *PAS* foram complementares aos de raio-X.

Portanto, este estudo permitiu acompanhar as transformações estruturais sofridas pelo metafosfato de ferro em função do tratamento térmico.

Capítulo - 5

Conclusões Finais e Perspectivas de Estudo

No presente trabalho observamos que a espectroscopia fotoacústica e a ressonância paramagnética eletrônica constituíram-se em duas técnicas bastante adequadas para o estudo de vidros soda lime sílica dopados com íons metálicos e das transformações estruturais sofridas pelo metafosfato de ferro devido ao tratamento térmico. Estas técnicas que fornecem informações características, são complementares, possibilitando um melhor entendimento sobre a estrutura local dos íons no material.

Para os vidros, a *PAS* apresentou vantagens com relação às espectroscopias convencionais, não só por permitir melhor resolução das bandas de amostras com alta concentração dos dopantes, mas também porque não é necessário tratamento especial da amostra para as medidas (polimento), podendo ser utilizada na forma de pó. Para a amostra com Ni^{2+} , as bandas que obtivemos não tinham sido resolvidas nas medidas de transmissão óptica⁽¹⁾.

Teoricamente, as bandas de absorção óptica foram comparadas com as calculadas⁽²⁰⁾, apresentando boa concordância.

Para a *RPE*, a previsão do fator g foi realizada para o íon Cr^{3+} , como um exemplo, e os resultados também foram analisados com relação às previsões teóricas do fator g para todos os íons, com ótima concordância.

Ainda para os vidros, a *PAS* foi utilizada para separar as contribuições de cada íon absorvedor em amostras dopadas com dois íons metálicos. Isto foi feito através do método de separação dos espectros na fase do sinal fotoacústico. Neste contexto, determinamos também os tempos de relaxação não radiativos e o tempo de difusão térmica de cada íon absorvedor. O primeiro, obtido com boa precisão é sem dúvida um novo parâmetro térmico destes materiais.

Com respeito ao metafosfato de ferro, as duas técnicas utilizadas, especialmente a *RPE*, permitiram avaliar a evolução estrutural dos sítios do íon Fe^{3+} em função do tratamento térmico. Os resultados mostraram a convivência de duas fases até $620^{\circ}C$, uma amorfa e outra cristalina, e três fases de 680 a $850^{\circ}C$ sendo duas cristalinas e uma amorfa. Os resultados da *RPE* e da *PAS* foram concordantes entre si e também com os de raio-X.

As bandas ópticas observadas foram associadas às respectivas transições do íon Fe^{3+} , enquanto a linha de *RPE* indicou que este íon estava presente no material em posições não estruturais, isto é, não foram observadas ressonâncias em valores de g diferentes de 2.00, características de distorções de simetria do campo cristalino. A *RPE* indicou ainda, na região de $580^{\circ}C$, forte interação *spin spin* entre os íons de ferro, responsável pelo alargamento da linha.

Nesse trabalho vimos a importância da aplicação da *RPE* e da *PAS* no estudo das etapas iniciais e intermediárias de processos de obtenção de materiais cerâmicos e vítreos, aqui exemplificada na evolução do metafosfato de ferro.

Em termos de trabalhos futuros podemos ressaltar, além daqueles que se referem às modificações de composição básica dos vidros estudados, estudos em materiais diferentes, como os de estrutura zeolítica em andamento em nosso grupo⁽⁵¹⁾. Nesse caso, o procedimento de se usar as duas técnicas simultaneamente, permite que se obtenham importantes informações estruturais que podem auxiliar no processo de preparação do material desejado e na discussão de suas propriedades. Outro estudo que podemos sugerir, é a determinação dos tempos de relaxação em função da temperatura, uma vez que estes variam na razão $\frac{1}{T}$.

Dos resultados deste trabalho surgiram as seguintes publicações:

1. Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic-ion-doped Glasses. M. L. Baesso, Lima, G.R.A., Z.P. Arguello, Edson C. da Silva, H. Vargas and L.C.M. Miranda. Phys. Rev. B. 36, 18, 9812 (1987).

2. Photoacoustic Characterization of *CoO*-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity. M. L. Baesso, Z.P. Arguello, A.C. Bento, H. Vargas e L.C.M. Miranda. Photoacoustic and photothermal Phenomena, P. Hess and J. Pelzl, eds. Springer series in Optical sciences, A.L. Schawlow, series editor. (Springer Berlin, Heidelberg 1987).
3. Phase-Resolved Photoacoustic and *EPR* investigation of *MnO₂* and *CoO*-Doped soda-lime glasses. M.L. Baesso, A.M. Mansanares, E.C. Silva, H. Vargas and L.C.M. Miranda. Phys. Rev. B. Vol. 40 Number 3 July 1989.
4. Photoacoustic and *EPR* studies of Iron-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity. A.M. Mansanares, M.L. Baesso, E.C. Silva, F.C.G. Gandra, H. Vargas and L.C.M. Miranda. Phys Rev. B Vol. 40 Number 11 October 1989.
5. *ESR* and Photoacoustic studies of crystallization process of IRON (III) Metaphosphate. M.L. Baesso, E.C. da Silva, F.C.G. Gandra, H. Vargas, P.P de Abreu Filho and F. Galembeck. Phys and Chem. of Glasses (in press).
6. Genesis of a solid foam: IRON (III) Metaphosphate transformation in Sol-Gel-Crystalization Processes. M.L. Baesso, E.C. da Silva, F.C.G. Gandra, H.Vargas, P.P. de Abreu and F. Galembeck. Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids (in press).
7. Use of Eletron Spin Resonance for the determination of staling of roast coffee in polyethylene bag packs. M.L. Baesso, E.C. da Silva, H. Vargas, J.G. Cortez and J. Pelzl. Z. Lebensm Unters Forsch (1990).
8. Synthesis and Spectroscopic Characterization of *Cr³⁺* in Crystalline Zeolitic Silicates. M.L. Baesso, O. Nakamura, E.C. da Silva, H. Vargas, H.O. Pastore,

and E.J.S. Vichi, J. Chemical Society, Chem Communication (1990).

9. Estudo de Vidros Dopados com Íons Metálicos: Anais do VIII CBECIMAT. 1988, M.L. Baesso, A.M. Mansanares, Edson C. da Silva e H. Vargas.

Apêndice 1

Ressonância Paramagnética Eletrônica do Íon Cr^{3+} num Campo Cristalino de Simetria Cúbica

O elemento cromo apresenta $(Ar) 4s^2 3d^4$ como configuração eletrônica e quando perde três elétrons fica $3d^3$ (Cr^{3+}). Nesta situação o subnível $3d$ está incompleto e, de acordo com a regra de Hund, tem-se:

Com $l = 2 \Rightarrow m_l = 2, 1, 0, -1, -2$; $m_s = \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$

	2	1	0	-1	-2
$\downarrow \frac{1}{2}$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		
$-\frac{1}{2}$					

Logo $L = \sum m_l = 2 + 1 + 0 = 3$

$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

Suponhamos que o íon Cr^{3+} esteja num campo elétrico cristalino cúbico, cuja soma das cargas seja três, para que se mantenha a neutralidade da molécula. Quando se aplica um campo magnético $\vec{H}$, a hamiltoniana deste sistema pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{S-S} + \mathcal{H}_z$$

onde:

$\rightarrow \mathcal{H}_{cr}$ - é a energia potencial devida ao campo cristalino.

$\rightarrow \mathcal{H}_z = g_{ij} \beta \vec{H}_i \cdot \vec{S}_j$ é a energia Zeeman.

$\rightarrow \mathcal{H}_{S-S}$ - é a energia de interação spin spin. Neste cálculo, este termo será desprezado porque será considerado que os íons Cr^{3+} não estão suficientemente próximos de modo que esta interação possa ocorrer.

Como se trata de um elemento $3d$ que apresenta seu subnível incompleto externamente no íon, a interação com o campo cristalino é forte, não podendo ser desprezada. Assim, considerando o campo cristalino cúbico com distorções axial e rômica, $\mathcal{H}_{cr}$ fica:

$$\mathcal{H}_{cr} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Onde o primeiro termo é devido à simetria cúbica regular, com B_4 sendo uma constante que depende da parte radial do íon e O_4^0 e O_4^4 sendo os operadores de Stevens⁽⁴⁴⁾.

O segundo termo representa a distorção axial, com D sendo o parâmetro de distorção.

O terceiro termo representa a distorção rômica com E sendo seu parâmetro de distorção.

Para facilitar os cálculos, consideremos:

$$\mathcal{H}_1 = B_4(O_4^0 + 5O_4^4)$$

$$\mathcal{H}_2 = D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

$$\mathcal{H}_z = g_{ij} \beta \vec{\mathcal{H}}_i \cdot \vec{S}_j, \text{ que é o termo Zeeman}$$

Atuando $\mathcal{H}_1$ nos estados de L , através da tabela para os operadores de Stevens⁽⁴⁴⁾, obtém-se a matriz:

	3	2	1	0	-1	-2	-3
3	3	0	0	0	$\sqrt{15}$	0	0
2	0	-7	0	0	0	5	0
1	0	0	1	0	0	0	$\sqrt{15}$
0	0	0	0	6	0	0	0
-1	$\sqrt{15}$	0	0	0	1	0	0
-2	0	5	0	0	0	-7	0
-3	0	0	$\sqrt{15}$	0	0	0	3

Diagonalizando-a obtêm-se dois tripletos e um singlete, conforme mostra a listagem. Observa-se que o singlete é o estado de menor energia (fundamental), a primeira coluna corresponde às energias dos tripletos e do singlete, enquanto as outras colunas correspondem aos fatores que multiplicam os estados em m_l .

Energia	$ 3\rangle$	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	$ -2\rangle$	$ -3\rangle$
6.00	0.7906	0.0000	0.0000	0.0000	0.6124	0.0000	0.0000
6.00	0.0000	0.0000	0.6124	0.0000	0.0000	0.0000	0.7906
6.00	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
-2.00	0.0000	0.7071	0.0000	0.0000	0.0000	0.7071	0.0000
-2.00	-0.6124	0.0000	0.0000	0.0000	0.7906	0.0000	0.0000
-2.00	0.0000	0.0000	-0.7906	0.0000	0.0000	0.0000	-0.6124
-12.00	0.0000	-0.7071	0.0000	0.0000	0.0000	0.7071	0.0000

Portanto, após a atuação do termo de simetria regular da hamiltoniana de campo cristalino, os níveis de energia ficam:

3x em L	$L' = 1$
3x em L	$L' = 1$
1x em L	$L' = 0$

Onde L' = momento angular orbital efetivo.

A partir da degenerescência dos níveis que foram abertos, pode-se definir para os tripletos um L' efetivo igual a um e para o singlete igual a zero.

No nível em que $L' = 0$ (estado fundamental), $S = \frac{3}{2}$. Portanto, sendo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ tem-se $J = 0 + \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$ com uma degenerescência igual a quatro ($2J + 1$).

Na hamiltoniana de distorção tem-se:

$$\mathcal{H}_2 = D(S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Fazendo-se $\gamma = \frac{D}{E}$

$$\mathcal{H}_2/E = \gamma \left\{ S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + (S_x^2 - S_y^2)$$

A razão $\frac{D}{E}$ pode variar de menos infinito a mais infinito. Entretanto, analisando-se a simetria de $\mathcal{H}_2$ pode-se restringir esta razão a uma região de interesse físico, ou seja:

Da simetria entre o plano $X Y$ podemos limitar o intervalo de $(0, \infty)$ e do fato que:

$$\mathcal{H}_2 = AS_x^2 + BS_y^2 + CS_z^2$$

com:

$$A = 1 - \gamma/3; \quad B = -1 - \gamma/3; \quad C = \frac{2}{3}\gamma \implies \left\{ \gamma = \frac{3}{2}C; \quad A - B = 2 \right.$$

Portanto, $\gamma = \frac{3C}{A-B}$ e $|\gamma| = \frac{3|C|}{|A-B|}$

Porém, é sempre possível encontrar-se um sistema de coordenadas tal que:

$$|C| \geq |A| \geq |B|$$

Assim, se

$$|\gamma| = \frac{3|C|}{|A-B|} \rightarrow |\gamma| \geq 3$$

Portanto, o intervalo fica $(3, \infty)$.

Podemos definir $\gamma = \frac{D}{E} = \frac{X_0}{1-|X_0|}$

de modo que:

$$X_0 = 0.75 \implies \gamma = 3 \quad X_0 \rightarrow 1 \implies \gamma = \infty$$

Atuando $\mathcal{H}_2$ nos estados de MJ teremos a matriz:

	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	γ	0	$2\sqrt{3}$	0
1/2	0	$-\gamma$	0	$2\sqrt{3}$
-1/2	$2\sqrt{3}$	0	$-\gamma$	0
-3/2	0	$2\sqrt{3}$	0	γ

Diagonalizando esta matriz em função de X_0 teremos dois dubletos

4 ×	D1	$ \psi_1 a\rangle$
		$ \psi_1 b\rangle$
	D2	$ \psi_2 a\rangle$
		$ \psi_2 b\rangle$

$$|\psi_i \alpha\rangle = \sum_{k=-\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} \alpha_k \left| \frac{3}{2}, M_k \right\rangle$$

$$i = 1, 2$$

$$\alpha = a, b$$

$$\alpha_k = \text{função de } (\gamma)$$

A dependência da energia em função de X_0 para os dois dubletos está representada na Figura (48).

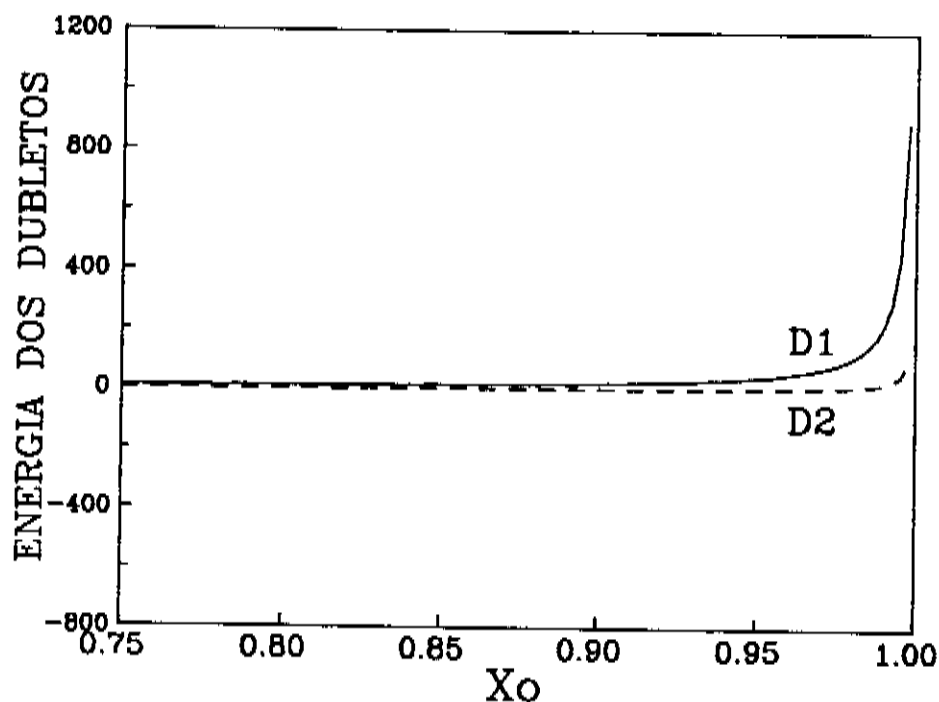


Fig.-48 Energia dos dubletos em função de X_0 .

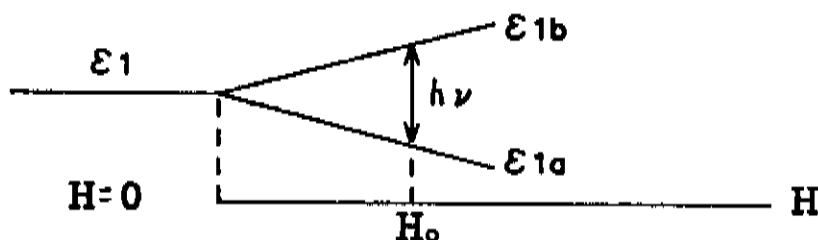
Obtidos os dois dubletos, pode-se aplicar a hamiltoniana Zeeman como perturbação em cada um individualmente.

Para D_1 com o campo magnético na direção X tem-se:

$$\chi_{\mathbf{x}} = g_0 \beta \vec{H}_i \cdot \vec{S}_j = g_0 \beta H S_z = \beta H g_0 \frac{(S_+ + S_-)}{2}$$

Atuando nos autoestados de D_1 , obtidos a partir da diagonalização da matriz de distorção, têm-se:

$$g_x = \frac{|\epsilon_{1a} - \epsilon_{1b}|}{\beta H}$$



Para g_y e g_z basta mudar a direção de $\vec{H}$, obtendo-se:

$$\chi_{\mathbf{y}} = \beta \frac{H}{i} (S_+ - S_-) \text{ para } g_y$$

$$\chi_{\mathbf{z}} = 2\beta H S_z \text{ para } g_z$$

Repetindo-se o procedimento para o dubleto D_2 e graficando-os em função de X_0 tem-se os possíveis valores de g_x , g_y e g_z , Figuras (49) e (50).

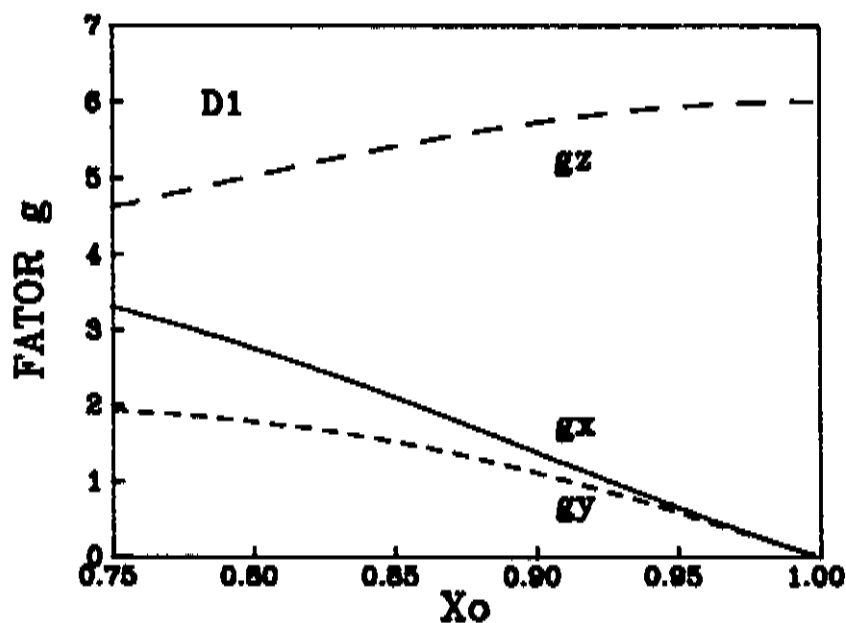


Fig.-49 Valores possíveis do fator g em função do parâmetro X_0 (dubleto 1).

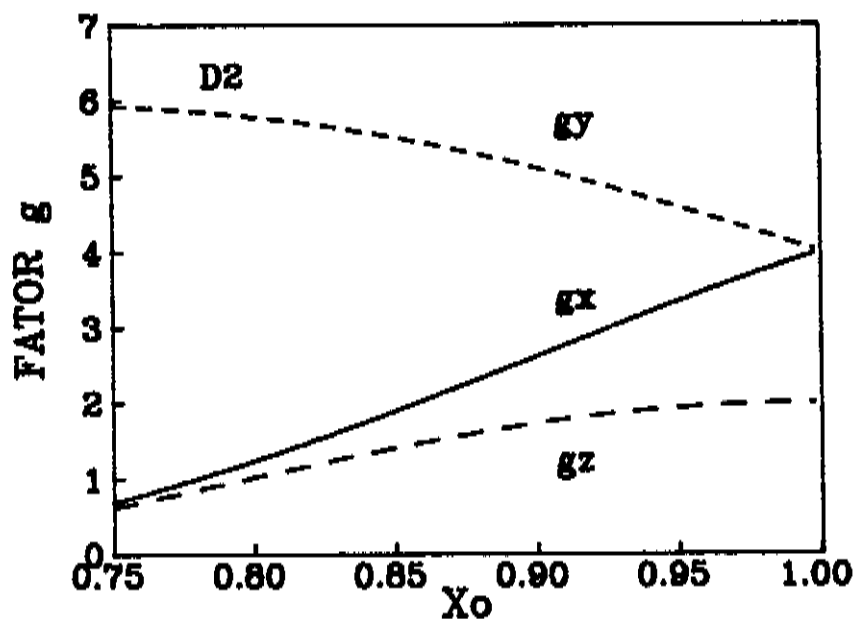


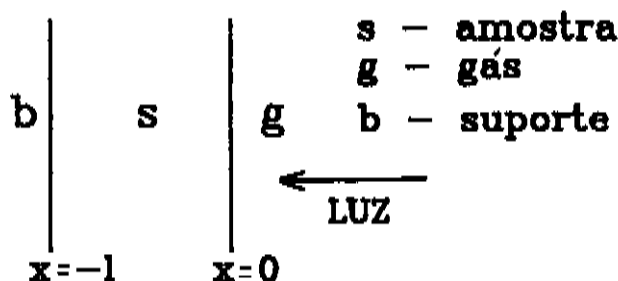
Fig.-50 Valores possíveis do fator g em função do parâmetro X_0 (dubleto 2).

Evidências experimentais para o Cr^{3+} em diversos sistemas, apresentam linhas de ressonância com g em torno de 6.00 e 2.00. Nas Figuras (49) e (50), para $X_0 = 1$, isto é $E \rightarrow 0$ (distorção axial), temos para D_2 : $g_x = g_y = 4.00$ e $g_z = 2.00$ e para D_1 $g_z = 6.00$. Portanto, para um íon de Cr^{3+} que entra na estrutura de um material como formador de rede apresentando distorções de simetria, uma possível previsão de ressonância ocorreria em $g = 2,4$ e 6.

Apêndice - 2

Determinação da Expressão da Fase do Sinal Fotoacústico para o Mecanismo de Expansão Térmica da Amostra

No processo há a absorção de luz, geração de calor através da transferência de energia durante o processo de desexcitação e a consequente expansão térmica da amostra. Pode-se obter a expressão para a fase do sinal fotoacústico considerando-se que a amplitude do sinal acústico é proporcional à média de temperatura na amostra⁽³⁸⁾. Para isto, calcula-se a média espacial da temperatura através da equação de difusão de calor.



Seja a equação de difusão de calor unidimensional.

$$\frac{\partial^2 \theta(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} = -D e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad -l \leq x \leq 0$$

onde $D = \frac{\beta I_0}{2k_s n}$

k_s - é a condutividade térmica da amostra e n a eficiência quântica

α_s - difusividade térmica

I_0 - intensidade da luz incidente

β - coeficiente de absorção óptica

Onde o lado direito da equação representa a quantidade de calor gerado num elemento de volume da amostra devido à incidência de luz modulada.

A temperatura em cada ponto da amostra é:

$$T(x, t) = R_e \theta(x, t) + \varphi_0$$

Onde $R_e \theta(x, t)$ descreve a parte real da temperatura que é de interesse físico e φ_0 representa a temperatura ambiente.

Interessa-nos a solução da equação diferencial para a amostra e para o suporte.

Na amostra, a solução para a flutuação de temperatura é:

$$T_s = Ae^{\sigma_s x} + Be^{-\sigma_s x} + Ee^{\beta x} \quad ; \text{ para } T_s = \theta(x, t)$$

onde A , B e E são constantes complexas, e o E é:

$$E = \frac{-\beta I_0}{k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)(1 + j \omega \tau)} ; \sigma_s = (1 + i) \cdot a_s ; a_s = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}}$$

a_s é o coeficiente de difusão térmica da amostra.

$(1 + j \omega \tau)$ representa o atraso na resposta do sistema e está relacionado ao tempo de relaxação não radiativo, chamado de τ .

Para o suporte, a solução é:

$$T_b = W e^{\sigma_b x}$$

A partir destas soluções para a flutuação da temperatura na amostra e no suporte, pode-se usar as condições de contorno apropriadas a fim de determinar as constantes A e B .

Uma vez que não há passagem de calor para o gás, já que o mecanismo de geração de sinal fotoacústico é a expansão térmica da amostra, tem-se:

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \rightarrow A - B = -\frac{\beta E}{\sigma_s} \quad (1)$$

para $x = -l$ devemos ter a continuidade da temperatura e do fluxo de calor.

a) Temperatura

$$Ae^{-l\sigma_s} + Be^{l\sigma_s} + Ee^{-\beta l} = We^{-l\sigma_b}$$

b) Fluxo de calor

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial T_b}{\partial t} \text{ em } x = -l$$

$$Ae^{-l\sigma_s} - Be^{l\sigma_s} + rEe^{-\beta l} = bWe^{-l\sigma_b}$$

onde $r = \frac{\beta}{\sigma_s}$; $b = \frac{\sigma_b}{\sigma_s}$

eliminando W teremos:

$$(1 - b)Ae^{-l\sigma_*} - (1 + b)Be^{l\sigma_*} = -(r - b)Ee^{-\beta l} \quad (2)$$

De (1) e (2)

$$A = \frac{(r - b)Ee^{-\beta l} - (1 + b)re^{l\sigma_*}E}{(1 + b)e^{l\sigma_*} - (1 - b)e^{-l\sigma_*}}$$

$$B = \frac{(r - b)Ee^{-\beta l} - (1 - b)re^{-l\sigma_*}E}{(1 + b)e^{l\sigma_*} - (1 - b)e^{-l\sigma_*}}$$

Conhecidas as constantes A e B , pode-se obter a média de temperatura na amostra.

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_{-l}^0 \left(Ae^{\sigma_* x} + Be^{-\sigma_* x} + Ee^{\beta x} \right) dx$$

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l} (1 - e^{-\beta l}) + r \frac{(A + B)}{E} + r \frac{(Be^{l\sigma_*} - Ae^{-l\sigma_*})}{E}$$

Substituindo A e B , teremos:

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l} \left\{ \left(1 - e^{-\beta l} \right) - r^2 + \frac{r(r-b)e^{-\beta l}(e^{l\sigma_s} - e^{-l\sigma_s}) + 2br}{(1+b)e^{l\sigma_s} - (1-b)e^{-l\sigma_s}} \right\}$$

seja a expansão térmica

$\Delta x = l\alpha_T \Delta T$; α_T coeficiente de dilatação linear

$S \propto \Delta T \rightarrow$ sinal fotoacústico é proporcional à temperatura.

Como a amostra é termicamente grossa $l\sigma_s \gg 1$

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l} \left[1 - e^{-\beta l} - r^2 + \frac{r(r-b)e^{-\beta l}}{1+b} \right]$$

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l} \left\{ 1 - e^{-\beta l} - r^2 \left(1 - \frac{e^{-\beta l}}{1+b} \right) - \frac{rbe^{-\beta l}}{1+b} \right\}$$

Para $b \gg 1$; para suporte de alumínio, porque $\alpha_b \gg \alpha_s$

$$\Delta T \cong \frac{E}{\beta l} (1 - e^{-\beta l} - r^2 - re^{-\beta l})$$

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l} \left[1 - r^2 - (1+r)e^{-\beta l} \right]$$

$$\Delta T = \frac{(1+r)}{\beta l} E (1 - r - e^{-\beta l})$$

Para amostra transparente

$$\beta l \ll 1, \text{ isto é, } l \ll l\beta ; e^{-\beta l} = 1 - \beta l$$

$$\Delta T = (1+r) \frac{E}{\beta l} (1 - r - 1 + \beta l) = \frac{(\beta + \sigma_s)}{\sigma_s \beta l} E \left[\beta l - \frac{\beta}{\sigma_s} \right]$$

$$\Delta T = \frac{(\beta + \sigma_s)}{\sigma_s \beta l} E \beta l \left[1 - \frac{1}{l\sigma_s} \right]$$

para $l\sigma_s \gg 1$, a amostra é termicamente grossa

$$\Delta T \cong \frac{(\beta + \sigma_s)}{\sigma_s} E$$

$$\Delta T = \frac{\beta I_0 e^{j\omega t}}{k_s \sigma_s^2 \left[1 - \frac{\beta}{\sigma_s} \right] (1 + j\omega\tau)} = |\Delta T| e^{j(\omega t + \phi)}$$

$$\text{com } |\Delta T| = \frac{\alpha_s \beta I_0}{k_s \omega \left[\left[1 - \frac{\beta}{2\alpha_s} \right]^2 + \left[\frac{\beta}{2\alpha_s} \right]^2 \right]^{1/2} \left[1 + (\omega\tau)^2 \right]^{1/2}}$$

$$\text{com } \tau_\beta = \frac{1}{\beta^2 \alpha_s}$$

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - \operatorname{tg}^{-1}(\omega\tau) - \operatorname{tg}^{-1}\left[\frac{1}{(2\omega\tau_\theta)^{1/2} + 1}\right]$$

Onde: τ é o tempo de relaxação não radiativo

τ_θ é o tempo de difusão térmica

Apêndice – 3

Estudo do Café Torrado Através da *RPE*

A geração de radicais livres no processo de torração do café tem sido muito estudada pela *RPE*^{2,45,46}. Estes radicais se comportam de modo muito parecido aos elétrons livres, apresentando um fator *g* próximo de 2.00.

Como se trata de um material orgânico, os elétrons paramagnéticos se movem em orbitais deslocalizados, cujo movimento pode ser descrito por uma função de onda extensa capaz de envolver vários átomos vizinhos. Os radicais livres que contém esses elétrons são produzidos a partir da quebra de ligações químicas das substâncias do material, especialmente aquelas que são constituídas por anéis de carbono aromáticos e apresentam ligações tipo π ⁴⁷.

Neste Apêndice, a *RPE* será utilizada para estudar o envelhecimento do café torrado em função da armazenagem em embalagem de polietileno. Descreveremos também as tentativas de separação das diferentes qualidades de bebidas de café.

3.1 Estudo do Envelhecimento do Café Torrado em Função da Armazenagem

Recentemente^(45,46), foi observado que o número de radicais livres presentes no café torrado se altera quando entram em contato com o ar. Este contato provoca o aparecimento de reações químicas dos elementos do café com O_2 e a umidade do ar, modificando sensivelmente o sabor apresentado. Assim, o tipo de armazenamento e a área de contato com o ar determinam o tempo que as propriedades organolépticas do produto levam para se alterar, até destruir o sabor.

As embalagens de polietileno utilizadas neste estudo são permeáveis à umidade do ar e ao O_2 , fazendo com que o tempo necessário para que o café se

modifique, nesta embalagem, seja mais curto, se comparado às de alumínio-PVC.

Para avaliar as modificações apresentadas no sabor do café, o método comumente adotado tem sido através de provadores⁽²⁾. Os provadores baseiam-se no aroma apresentado, devido às substâncias voláteis, e nas sensações de sabor do produto. No que se refere ao aroma, o procedimento adotado é justificado através de evidências empíricas de que o café não deteriorado apresenta componentes voláteis ativos.

Alguns autores^(48,49) investigaram o conteúdo de acidez do café, numa tentativa de correlacioná-lo com as mudanças sensoriais apresentadas. Embora o método de análise sensorial seja subjetivo, dependendo diretamente das condições do organismo de cada provador, observou-se que à medida que o índice de acidez aumenta, a qualidade da bebida piora.

Os autores acima verificaram também que a alteração no índice de acidez depende do contato do café com o ar, podendo ser usado como um indicador das modificações do sabor. Trata-se de um método muito simples que não exige aparato analítico especial.

Neste estudo, utilizaremos a *RPE* para avaliar o envelhecimento do café torrado em função da armazenagem em embalagem de polietileno. Trata-se de uma embalagem de baixo custo de produção, com interesse industrial manifesto. No que se refere à *RPE*, além de detectar as modificações no número de radicais livres, ela é uma técnica não destrutiva.

A fim de determinar o tempo necessário para a deterioração do produto armazenado, os resultados de *RPE* foram correlacionados aos de índice de acidez que foram realizados na Fundação de Tecnologia - Campinas, do Instituto Brasileiro do Café.

3.1.1 Preparação das Amostras e Medidas

As amostras utilizadas foram de café torrado tipo arábica e o empacotamento foi feito sob ar, em cinco embalagens iguais de polietileno, com cerca de 1Kg de massa e o café em grãos.

Em intervalos regulares de 30 dias, até atingir 156 dias, cada pacote respectivo foi aberto e os grãos moídos, para as medidas de *RPE* e do índice de acidez. Além disso, cada um destes pacotes foi mantido aberto por mais 30 dias, quando então as medidas foram repetidas. Os grãos que ficaram na embalagem fechada por 90 e 120 dias, foram moídos e expostos ao ar em recipientes de vidro com duas diferentes áreas de superfície de contato com o ar ($0,07$ e 20cm^2).

O índice de acidez foi determinado a partir de 10g de amostra que foi adicionada a uma solução com 75ml , composta de 80% de álcool titulado com 0,1% de substância alcalina, usando a fenolftaleína como indicador. O resultado obtido mostrou ser necessário $0,1\text{ml}$ do mol/L - alcalino para neutralizar 100g de amostra ácida.

As medidas de *RPE* foram realizadas em banda-X, à temperatura ambiente e com 5mW de potência. As amostras utilizadas nas medidas tinham 110mg de massa, e foram compactadas em um tubo de quartzo de 3mm de diâmetro. Como estávamos interessados em medidas de intensidade, tomamos o cuidado de manter sempre a mesma posição da amostra dentro da cavidade.

A linha de *RPE* observada está representada na Figura (51), apresentando um fator $g \cong 2.0054$, muito próximo do valor do elétron livre (2.0023). Uma vez que não foram observadas variações na largura de linha e nem no valor do fator g de amostra para amostra, as modificações no número de radicais livres foram avaliadas a partir do comportamento da amplitude das linhas de ressonância.

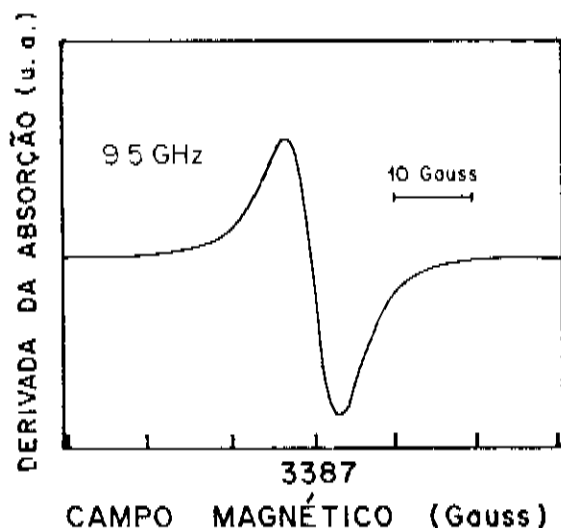


Fig.-51 Espectro *RPE* do café torrado. Curva que mostra a presença de radicais livres na amostra.

3.1.2 Resultados e Discussões

Os resultados de *RPE* e do índice de acidez estão apresentados nas Tabelas de 1 a 5. Na Tabela 1, nota-se que à medida que o tempo de estocagem dos grãos torrados aumenta, o índice de acidez aumenta, enquanto a intensidade do sinal da ressonância diminui, indicando que o número de radicais livres diminui. A Figura (52) mostra uma correlação linear entre estes dois resultados.

Na Tabela 1, pode-se observar ainda que a umidade do café aumentou de 3% quando ele tinha 30 dias de armazenagem para 4,85% no dia número 156. No entanto, não foi observada qualquer correlação entre a umidade e as outras grandezas desta tabela. Isto está de acordo com resultados anteriores⁽⁵⁰⁾ que mostram a invariância na intensidade do sinal da *RPE* para quantidades de água menores que 5% no café.

Tabela 1 - Evolução no tempo do índice de acidez, umidade e intensidade de *RPE* do café torrado em grãos e no pacote de polietileno fechado

Amostras	Data da Análise	Dias depois do empacotamento	Índice de acidez	Umidade	Intensidade <i>RPE</i>
1	19/07/1988	30	1.51	2.93	82.0
2	18/08/1988	60	1.51	2.81	79.5
3	21/09/1988	94	1.61	3.09	72.5
4	19/10/1988	122	1.62	3.13	69.0
5	22/11/1988	156	1.67	4.85	62.0

Tabela 2 - Evolução temporal do índice de acidez dos grãos torrados em pacotes fechados e abertos

Data da Análise	Índice de acidez dos grãos torrados em pacotes fechados	Índice de acidez dos grãos torrados e expostos ao ar
19/07/1988	1.51	-
18/08/1988	1.51	1.57
21/09/1988	1.61	1.66
19/10/1988	1.62	1.70
22/11/1988	1.67	1.73

Tabela 3 - Evolução temporal da intensidade *RPE* dos grãos de café torrados em pacotes abertos e fechados

Amostras	Intensidade <i>RPE</i> antes do contato com o ar	Intensidade <i>RPE</i> depois de 30 dias de contato com o ar
1	82.0	72.0
2	79.5	66.0
3	72.5	60.5
4	69.0	51.0

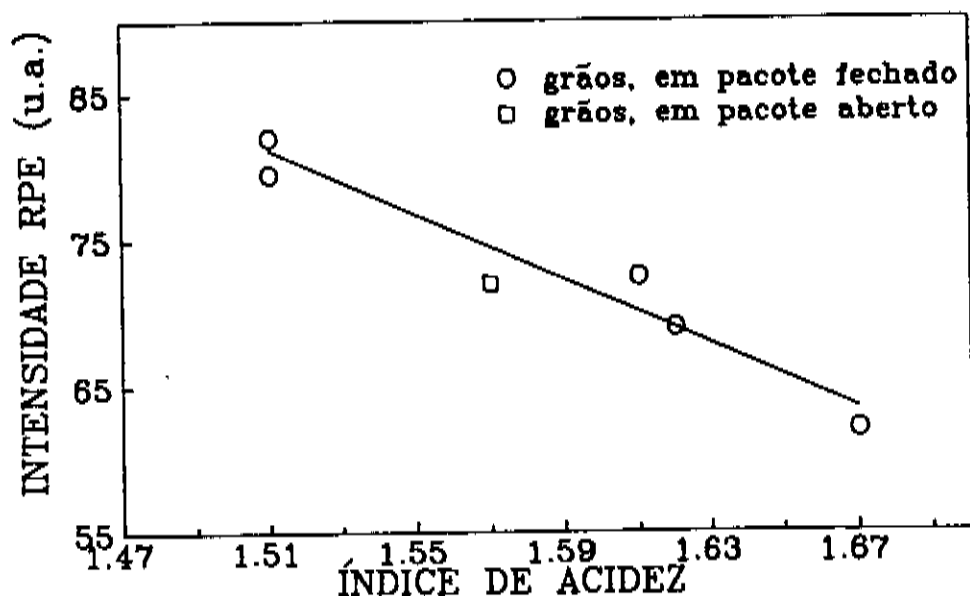


Fig.- 52 Correlação entre a intensidade *RPE* e o índice de acidez dos grãos de café estocados: Os círculos representam os pacotes fechados e o quadrado os grãos expostos ao ar. Os dados foram extraídos das Tabelas 1 e 2.

A Figura (53) mostra uma queda linear no número de radicais livres em função do tempo de estocagem para os grãos de café na embalagem fechada ($\circ$), que é menor do que a queda daqueles grãos que ficaram na embalagem aberta ($\square$). Isto indica que no caso do pacote aberto, o processo de envelhecimento foi mais rápido.

Os quadrados preenchidos correspondem ao resultado do índice de acidez mostrado na Tabela 2, para as amostras que ficaram no pacote aberto por 30 dias, convertidos para valores de intensidade de *RPE* através da correlação deduzida a partir da Figura (52). Neste caso, para exposição acima de 120 dias observa-se um desvio do comportamento linear, indicando que existe uma saturação na queda dos radicais livres a partir deste tempo.

Na Tabela 2 nota-se ainda que o índice de acidez dos grãos torrados e expostos ao ar durante 64 dias apresenta o mesmo valor se comparado ao daqueles que ficaram 126 dias na embalagem fechada (1,66 e 1,67 respectivamente). Este resultado também mostra que quando o pacote é aberto, a qualidade do café é deteriorada cerca de três vezes mais rapidamente do que se permanecesse fechado. Assim, observa-se que a velocidade de envelhecimento dos grãos de café expostos ao ar depende do tempo de estocagem no pacote fechado e da superfície efetiva de contato com o ar.

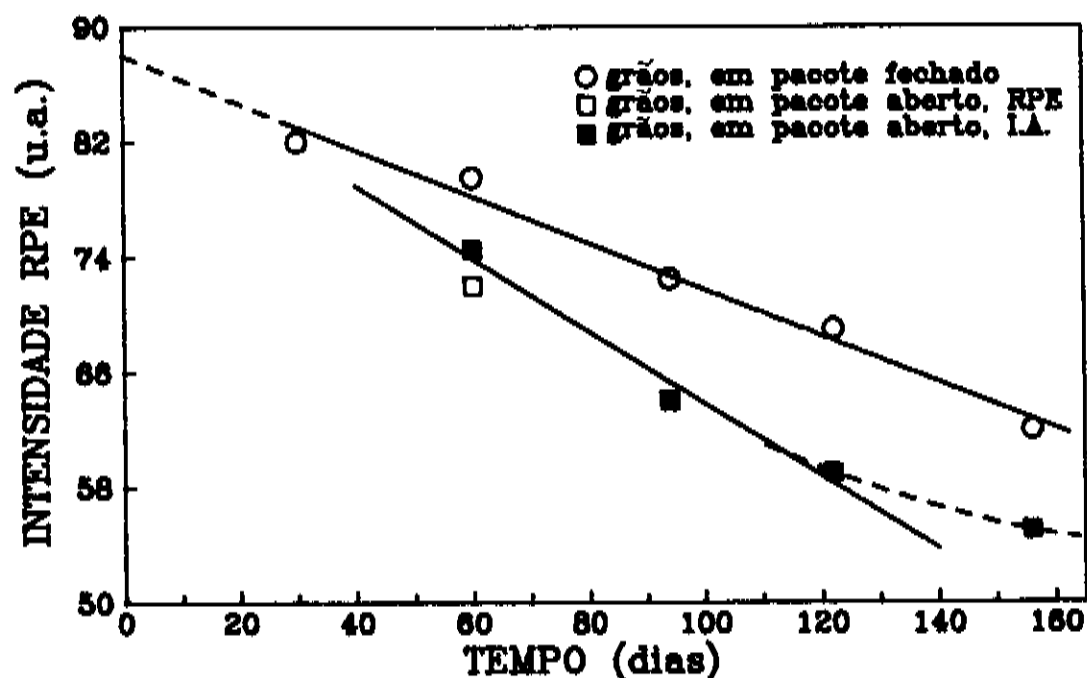


Fig.- 53 Decréscimo na intensidade *RPE* em função do tempo de estocagem para os grãos de café torrados. Os quadrados preenchidos correspondem aos resultados do índice de acidez da Tabela 2 que são convertidos para valores de intensidade de *RPE* usando a correlação deduzida da Figura (52). Os círculos correspondem ao sinal de *RPE* dos pacotes fechados, o quadrado ao aberto e os quadrados preenchidos ao índice de acidez dos grãos em pacote aberto.

Para verificar a diferença existente entre o envelhecimento do café em grãos ou em pó (moído), acompanhamos a evolução das amostras 3 e 4 depois de moídas, onde, para a amostra 4, as medidas foram realizadas para duas áreas de contato com o ar diferentes ($0,07$ e 20cm^2).

A Tabela 4 mostra os resultados, que estão apresentados na Figura (54). Nota-se que a amostra 4 (+) com área de contato com o ar igual a 20cm^2 , teve uma queda no número de radicais livres com uma velocidade muito maior.

Tabela 4 - Evolução temporal da intensidade *RPE* do café moído para a amostra 3 e 4 com áreas de contato com o ar diferentes

Tempo (dias)	Amostra 3 (0.07cm^2)	Amostra 4 (0.07cm^2)	Amostra 4 (20cm^2)
0	72.5	69.0	69.0
1	70.0	67.0	62.0
2	68.0	66.0	40.0
5	69.5	—	—
6	66.5	59.0	34.0
9	—	52.0	41.0
12	61.0	—	—
13	60.0	—	—
15	60.0	—	—
19	—	44.0	35.0
28	49.0	—	—
47	36.0	—	—
50	—	36.0	35.0
77	35.0	—	—

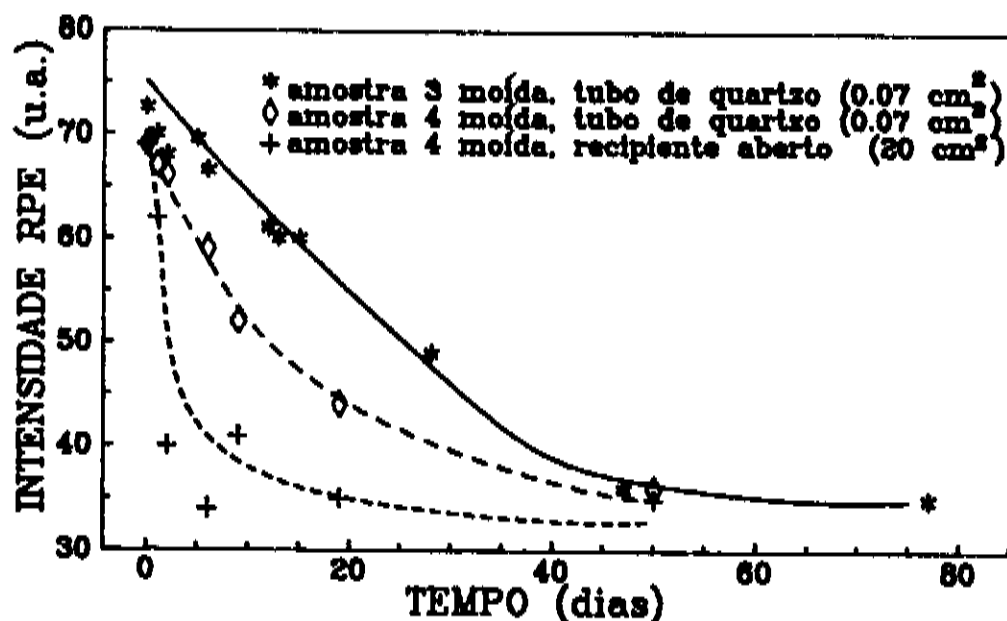


Fig.-54 Dependência no tempo da intensidade *RPE* obtida através dos grãos moídos das amostras 3 e 4 com áreas de contato com o ar diferentes: amostra 3 com 0.07 cm^2 (*), amostra 4 com 0.07 cm^2 (◇) e a amostra 4 com 20 cm^2 (+). Esses dados foram extraídos da Tabela 4.

Definimos a velocidade de envelhecimento do café como sendo a mudança inicial da intensidade *RPE*, isto é: $\frac{dI}{dt}$. Consideramos que esta quantidade física está relacionada ao gosto do café envelhecido.

A velocidade de envelhecimento representada na Figura (55) mostra um resultado marcante, indicando uma situação de não equilíbrio químico no pacote, pelo menos até 120 dias. No caso em que os grãos foram moídos e expostos ao ar a velocidade de envelhecimento aumenta rapidamente. Isto é devido à maior área de contato com o ar que o café apresenta ao ser moído, o que ficou comprovado

na amostra 4 quando se comparou áreas de contato com o ar diferentes.

Na Figura (54) nota-se ainda uma saturação na queda do sinal de *RPE* para tempos longos. Para a amostra 4 com 20cm^2 de área de contato, a saturação ocorreu cerca de 10 dias depois da amostra ser moída, correspondendo em dias ao início do desvio do comportamento linear discutido na Figura (53) (quadrados cheios) indicando outra vez que esta amostra envelheceu mais rapidamente, uma vez que naquela figura, para a mesma data, a amostra não estava deteriorada.

Para certos intervalos de tempo, no início da curva que representa a intensidade do sinal em função do tempo, a variação na intensidade da *RPE* pode ser aproximada por uma linha reta. Os declives destas retas são as velocidades de envelhecimento, cujos valores se encontram na Tabela 5. Os dois valores mostrados na Figura (55) demonstram o rápido aumento da velocidade de envelhecimento dos grãos moídos se comparados aos não moídos.

Tabela 5 - Velocidade de envelhecimento ($\frac{dI}{dt}$) em função da armazenagem. Os valores são obtidos a partir da queda inicial da intensidade *RPE* em função do tempo

Amostra	$\frac{dI}{dt}$ (u.a.)
Grãos torrados em pacote fechado	-0.17
Grãos torrados em pacote aberto	
Amostra 1	-0.28
Amostra 2	-0.44
Amostra 3	-0.40
Amostra 4	-0.60
Grãos moídos da amostra 3 (0.07cm^2)	-0.85
Grãos moídos da amostra 4 (0.07cm^2)	-2.00
Grãos moídos da amostra 4 (20.0cm^2)	-6.00

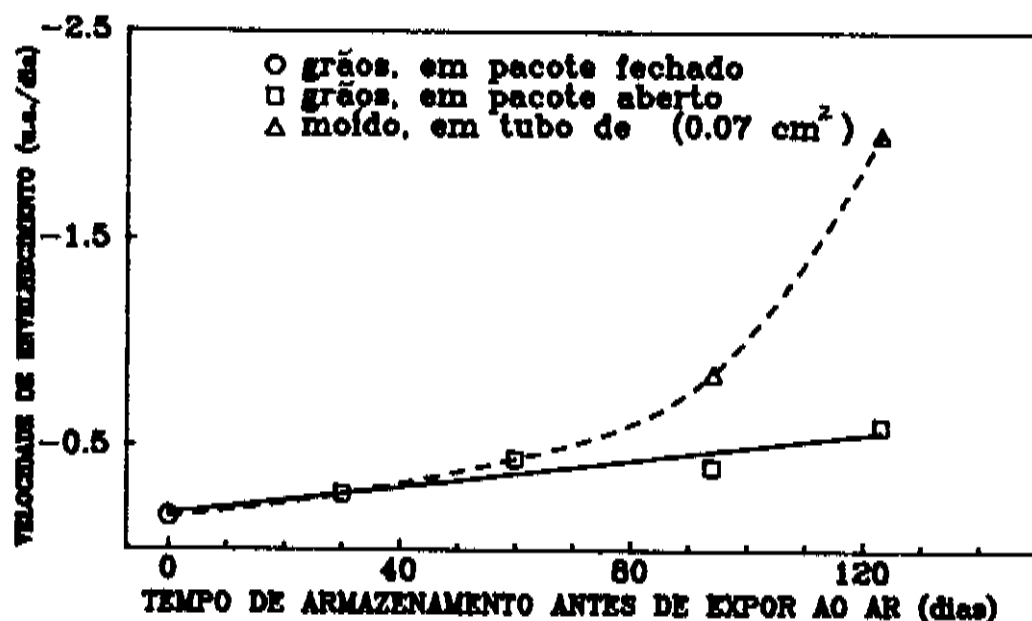


Fig.-55 Velocidade de envelhecimento, $\frac{dI}{dt}$, do café torrado em função do tempo de estocagem: o círculo representa os grãos em pacote fechado, os quadrados os grãos em pacote aberto e os losangos os grãos moídos com 0.07cm^2 de área de contato com o ar.

Conclusões

A determinação experimental do índice de acidez e da intensidade da *RPE* provou ser adequada para quantificar o processo de envelhecimento do café torrado. A intensidade *RPE*, que é proporcional ao número de radicais livres, e o índice de acidez foram linearmente relacionados apresentando uma dependência linear na escala de tempo estudado.

A velocidade de envelhecimento foi definida como sendo $\frac{dI}{dt}$ da intensidade do sinal de *RPE*, fornecendo uma medida do tempo necessário para uma queda significativa do número de radicais livres do material.

Verificou-se também que os grãos de café torrado, armazenados na embalagem de polietileno, têm uma velocidade de envelhecimento menor do que se estivessem expostos ao ar.

Observou-se ainda que o processo de envelhecimento é aumentado se os grãos torrados forem moídos e expostos ao ar, principalmente quando a área de contato com o ar for maior.

Os dados de *RPE* concordam com a análise do índice de acidez e são um argumento quantitativo quando comparados aos resultados de análise sensorial e de aroma.

As medidas de *RPE* têm a vantagem de serem rápidas, não destrutivas, seguras e reprodutíveis.

Embora o presente experimento tenha sido realizado através de um espectrômetro comercial, de alto custo, para aplicações industriais é possível desenvolver-se esquemas mais simples.

3.2 Determinação da Qualidade da Bebida do Café Através da *RPE*

Embora a maior parte do café produzido no Brasil seja do tipo arábica, efeitos externos como umidade do ar, região de origem do produto, temperatura, técnicas de colheita, secagem e armazenagem levam à obtenção dos seguintes tipos de bebida do café: Rio Zona, Rio, Riado, Duro, Apenas Mole, Mole e Mole Encorpado. Essas bebidas são sensivelmente diferentes, sendo essencial, do ponto de vista comercial, identificá-las.

O procedimento comumente adotado para a identificação dos tipos de café tem sido através de provadores. Estes, conforme já mencionado na seção anterior, se baseiam nas características do aroma e do sabor apresentados. No entanto, trata-se de um método subjetivo que está sujeito às condições orgânicas do experimentador.

Basicamente, os tipos de café citados acima, apresentam as seguintes características.

Mole: gosto suave, adocicado, agradável ao paladar.

Duro: gosto acentuadamente áspero, desagradável.

Rio: gosto forte, lembrando ácido fênico.

Recentemente, Vinha⁽²⁾, apresentou a possibilidade de usar-se a *RPE* para a identificação da qualidade da bebida do café, partindo da hipótese de que quanto maior o número de radicais livres, dentro de determinada faixa, melhor seria a qualidade da bebida deste produto.

No estudo citado, conforme afirma o próprio autor, os resultados mostraram contradições entre os provadores do Instituto Brasileiro do Café e os da Femecap¹.

¹Femecap = Federação Meridional de Cooperativas Agropecuárias.

Porém, as medidas *RPE* apresentaram um desvio muito grande em torno da média estatística obtida. Este desvio foi atribuído à pequena quantidade de amostra utilizada em cada torrefação, cerca de 10 gramas, e também devido à heterogeneidade das amostras.

No presente estudo, nosso objetivo foi dar prosseguimento a este trabalho, e para tanto, desenvolvemos um torrador especial, Figura (56), onde cada compartimento tinha capacidade para torrar até 200g de café sem perda de homogeneidade na torrefação. Assim, esperávamos eliminar o problema surgido no estudo anterior, da pequena quantidade de amostra, conseguindo então uma melhor estatística.

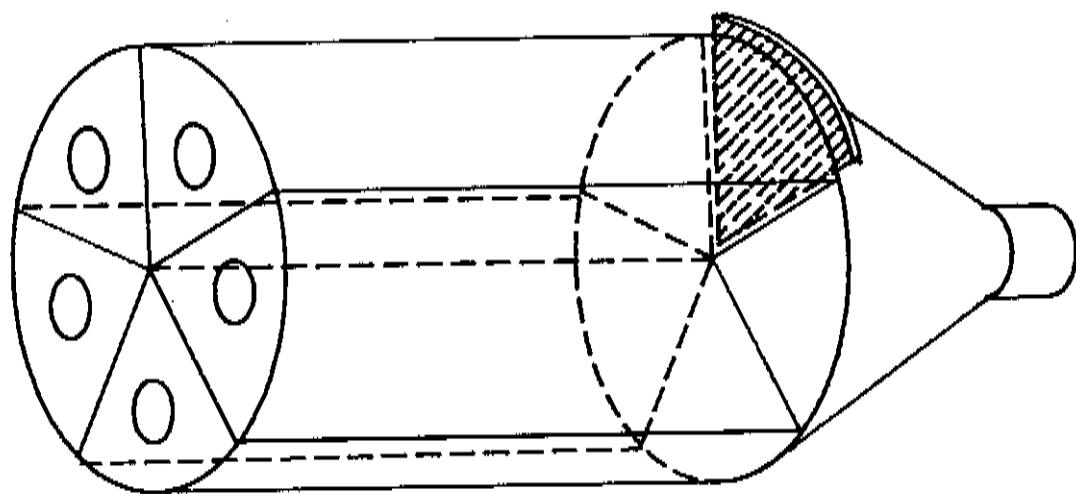


Fig.-56 Desenho do torrador: com cinco compartimentos iguais.

3.2.1 Preparação das Amostras e Medidas

As amostras foram previamente classificadas pelos provadores do *IBC* de São Paulo.

Para a torrefação, o torrador era aquecido cerca de 20 minutos até se atingir uma temperatura homogênea. A seguir, introduziam-se nos compartimentos cinco amostras, com 100g de massa cada uma. O sistema era deixado girando até atingir o grau de torrefação desejado. Nesta etapa, para evitar graus de torrefação diferentes entre as amostras, elas eram retiradas rapidamente dos compartimentos, e espalhadas em telas de arame até entrarem em equilíbrio térmico com o ambiente.

Em seguida essas amostras eram moídas, peneiradas, homogeneizadas e armazenadas em cinco embalagens de volumes iguais.

Geralmente o procedimento descrito era realizado na parte da manhã no *IBC*, enquanto na parte da tarde do mesmo dia faziam-se as medidas de *RPE* no IFGW - UNICAMP.

Para as medidas de *RPE* foram utilizadas amostras com 110mg de massa de café, compactadas em um tubo de quartzo com 3mm de diâmetro. Tomou-se sempre o cuidado de manter a amostra na mesma posição na cavidade, com mesma massa, e o mesmo grau de compactação pois as medidas da intensidade do sinal *RPE* são muito afetadas por esses fatores.

3.2.2 Resultados e Discussões

A fim de verificar a homogeneidade do sistema de torração, fizemos dois testes:

1. Escolhemos um dado compartimento arbitrariamente e, na amostra nele torrada, realizamos as medidas de *RPE* por cinco vezes consecutivas. A Tabela

6 mostra os resultados obtidos, onde se observa que o desvio da medida é no máximo de 2%.

Tabela 6 - Amostra 1A - Cinco medidas (repetidas em um mesmo compartimento)

Nº da medida	Intensidade <i>RPE</i>	Percentagem
1	64.0	0.98
2	64.0	0.98
3	64.0	0.98
4	63.0	0.96
5	65.5	1.00

Média - 64,1 ou 0,98

Maior desvio da média 2%

Os números de 1 a 5 indicam cada medida realizada no mesmo compartimento.

2. Neste teste introduzimos cinco amostras iguais nos compartimentos, a fim de verificar possíveis diferenças entre eles. A Tabela 7 mostra os resultados, onde nota-se que o máximo desvio da média foi de aproximadamente 6%. Neste teste, o procedimento foi repetido por diversas vezes, porém em nenhuma delas o desvio foi menor que esta percentagem.

Tabela 7 - Amostra *IBC* - Medidas realizadas com a mesma amostra distribuída nos cinco compartimentos.

Compartimento	Intensidade <i>RPE</i>	Porcentagem
1	62	0.91
2	66	0.97
3	58	0.85
4	66	0.97
5	68	1.00

Média = 64 ou 0.93

Maior desvio da média 8%

Com estas informações passamos ao estudo das qualidades.

Partimos de duas amostras extremas em termos de qualidade (Rio e Mole) e cada uma delas foi colocada em dois compartimentos diferentes e alternados, com 100g de massa em cada um. O quinto compartimento foi preenchido com outro café comum simplesmente para manter a mesma distribuição de massa do sistema.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos, e nela nota-se que além desses resultados não diferirem em mais que 8%, conforme indica o teste - 2, vê-se que suas médias se alternam em valor, indicando a impossibilidade de identificação de cada tipo. Este procedimento também foi repetido por diversas vezes, não apresentando modificação significativa.

Outra tentativa de identificação, por nós realizada, foi acompanhar o envelhecimento dessas amostras após a torrefação para avaliar a possibilidade dos tipos de café envelhecerem de modo diferente. A Figura (57) mostra os resultados, podendo ser notada a impossibilidade de qualquer distinção entre as amostras Rio

(+) e Mole (o).

Tabela 8 - Intensidade *RPE* dos cafés: Rio e Mole.

Compartimento	Amostra	Intensidade <i>RPE</i>	Percentagem
1	Rio	58.5	0.85
2	Mole	57.0	0.83
3	Rio	67.0	0.98
4	Mole	68.5	1.00

Média Rio = 63

Média Mole = 63

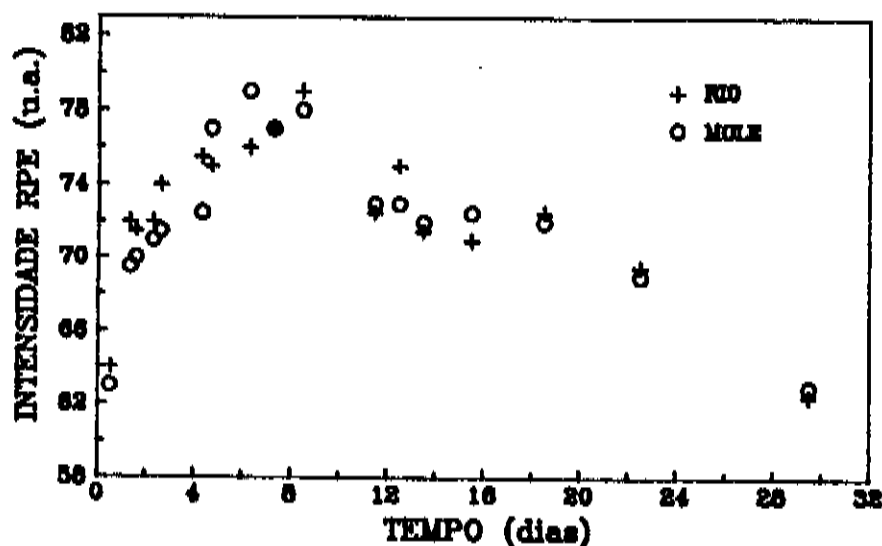


Fig.-57 Intensidade *RPE* em função do tempo. Café tipo Rio (+) e Mole (o).

Conclusões

Embora dificuldades experimentais no processo de torrefação do café como, por exemplo, a homogeneidade de temperatura nos compartimentos do torrefador, tenham contribuído para os grandes desvios observados nos dados experimentais, acreditamos que a maior responsável pelas discrepâncias apresentadas foi a grande heterogeneidade das amostras. Trata-se de um problema de difícil solução, uma vez que são as condições de produção que levam ao produto final.

Portanto, após termos realizado este trabalho de forma sistemática e de havermos otimizado os processos de torrefação e de medida da intensidade do sinal *RPE*, podemos concluir que essa técnica não pode ser usada para a identificação dos tipos de bebida de café. Se existirem diferenças no número de radicais livres, entre amostras de diferentes espécies, elas não serão grandes o suficiente para ultrapassar o desvio da média estatística apresentada nos experimentos.

Referências Bibliográficas

1. Baesso, M.L.: "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP", Março (1987).
2. Vinha, C.A.: "Tese de Doutorado apresentada no IFGW - UNICAMP", Setembro (1988).
3. Rosencwaig, A.: "Photoacoustic & Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley, New York, (1980).
4. Pessoa, O. Jr.: "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP", (1985).
5. Ayscough, P.B.: "Electron Spin Resonance in Chemistry", Butler Tanner LTD, London, (1967).
6. Abragam, A.; Bleaney, B.: "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford University Press, London, (1970).
7. Vargas, H.; Miranda, L.C.: "Photoacoustic and Related Photothermal Techniques", "Physics Reports", 161(2) (1988), 43-101.
8. Parker, J.G.: "Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique", "Applied Optics", 12(12) (1973), 2974-7.
9. Rosencwaig, A.; Gersho, A.: "Theory of Photoacoustic Effect With Solids", "Journal of Applied Physics", 47(1) (1976), 64-9.
10. Bento, A.C.: "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP", maio (1987).
11. Cella, N.: "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP", (1987).

12. Leite, N.F.: "Tese de doutorado apresentada no IFGW - UNICAMP", (1987).
13. Mansamares, A.M.; Baesso, M.L.; Silva, E.C.; Gandra, F.C.G.; Vargas, H.; Miranda, L.C.M.; "Photoacoustic and ESR Studies of Iron-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity", "Phys. Rev. B", Vol. 40 nº 11, 7911 (1989).
14. Mansanares, A.M.; Bento, A.C.; Vargas, H.; Leite, N.F.; Miranda, L.C.M., "Photoacoustic Measurement of Thermal Properties of two-layer Systems", "Phys. Rev. B" (In Press).
15. Baesso, M.L.; Bento, A.C.; Arguelo, Z.; Vargas, H.; Miranda, L.C.M.: "Photoacoustic Characterization of CoO-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity", "Photoacoustic and Photothermal Phenomena", P. Hess and J. Peetzel, eds, Springer Series in Optical Sciences, A.L. Schawlow, series editor. Heidelberg (1987).
16. Alger, R.S.: "Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Application", John Wiley, London, (1968).
17. Slichter, C.P.: "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag, Berlin (1980).
18. Wertz, J.E.; Bolton, J.R.: "Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill, (1972).
19. Poole, C.P. "Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", John Wiley, New York, (1967).
20. Bates, T.: "In Modern Aspects of the vitreous State", J.D. Mackenzie ed, London, Vol. 2, 195-254. (1962).

21. Bamford, C.R.: "Phy Chem. Glasses", 3,189 (1962).
22. Tanabe, Y., Sugano, S.: "J. Phys. Soc. Japan", 9,753 (1954).
23. Tomozawa, M.; Doremus, R.H.; "Treatise on Materials Science and Technology", Vol. 12, Glass I, Academic Press, New York, (1977).
24. Griscom, D.L.: "Electron Spin Resonance in Glasses", Part II. Magnetic Properties, "Journal of Non - Crystalline Solids", 40 (1980) 211-272.
25. Wong, J., Angell, C.A.: "Glass Structure by Spectroscopy", Marcel Dekker, New York, (1976).
26. Weyl, W.A.: "Coloured Glasses", Society of Glass Technology, Sheffield, (1951).
27. Rawson, H.: "Properties and Applications of Glasses", Elsevier Scientific, Oxford (1980).
28. Doremus, R. H.: "In Glass Science", John Wiley, New York, (1973).
29. Fox, K. E.; Furukawa, T.: "Transition metal ions in Silicate melts. Part 2. Iron in Sodium Silicate Glasses", "Phys Chem, of Glasses", 23,5, (1982).
30. Bethe, H.: "Ann. Physik", 3,133, (1929).
31. Schalapp, R.; Penney, W.G.: "Physiol Rev.", 41, 194 (1932); 42, 666 (1932).
32. Vanvleck, J.H.: "Physiol Rev." 41, 208 (1932).
33. Condon, E.U., Shortley, G.H.: "Theory of Atomic Spectra", Cambridge (1953)
34. Racah, G.: "Phys. Rev.", 62, 438 (1942), 63,367 (1943).

35. Heacht, H.G., "Johnson, T.S.: "J. Chem. Phys", 46 (1967) 23.
36. Lima, G.A.R.; Baesso, M.L.; Arguello, Z.; Silva, E.C.; Vargas, H.; Miranda, L.C.M.: "Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy Application to Metallic - ion - doped Glasses", "Phy. Rev. B", 36, 18, 9812, (1987).
37. Lima, G.A.R. "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP", (1987).
38. Baesso, M.L.; Mansanares, A.M.; Silva, E.C.; Vargas, H.; Miranda, L.C.M.: "Phase Resolved Photoacoustic and EPR investigation of MnO_2 and CoO-Doped Soda-lime Glasses", "Phy. Rev. B", 40, 3, 1880, (1989).
39. Baesso, M.L. Mansamares, A.M. Silva, E.C.; Vargas, H. "Estudo de Vidros Dopados com Íon Metálicos, "Anais do VIII - CBECIMAT", 418, (1988).
40. Neri, J.W.: "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP," (1986).
41. Baesso, M.L.; Silva, E.C.; Gandra, F.C.G., Vargas, H.; Filho, P.P.A.; Galembeck, F.: "Genesis of a solid fron: IRON (III) Metaphosphate transformation in Sol - Gel - Crystalization Processes "Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids", (1990) em impressão.
42. Baesso, M.L.; Silva, E.C.; Gandra, F.C.G.; Vargas, H.; Filho, P.P.A.; Galembeck, F.: "ESR and Photoacoustic Studies of Crystallization Process of IRON (III) Metaphosphate", "Phys. Chem. of Glasses (1990).
43. Pinheiro, E.A.; Filho, P.P.A.; Galembeck, F.; Silva, E.C.; Vargas, H.: "Magnetite Crystal Formation From Iron (III) Hydroxide Acetate. An ESR Study", Langmuir, 3, 445, (1987).
44. Bleaney, B.; Stevens, K.W.H.: "Rep. Progr. Phys. 16, (1953), 108.

45. Miyahara, R.: "Tese de mestrado apresentada no IFGW - UNICAMP" (1984).
46. Baesso, M.L.; Silva, E.C.; Vargas, H.; Cortez, J.G.; Pelzl, "Use of Electrons spin Resonance for the determination of staling of rost coffee in polyethylene bag packs, z Lebensm Unders Forsch (1990) em impressão.
47. Igram, D.J.E.; "Biological and Biochemical Applications of Electron Spin Resonance", Plenum Press, New York, (1969).
48. Ciurea, I.C.; Vosgen, W.: "Uber die elektrometrische Sauregradbestimmung Von Kaffee - Extrakten", "11th Intern. Coll. Coffee Chem", Lomé ASIC, (Paris) P. 197, (1985).
49. Handorn, H.; Beestschen, W.: "Zur Sauregradbestimmung von Rostkaffee" Mitt Gebiete Lebensm Hyg 64, 206-213, (1973).
50. Hernandez, P.L.C.; Rodriguez, L.; Albis, G.; Fritschg.: "Influencia del modo de Preparacion de Muestras de Café Tostado sobre la Concentration de Radicalis Libres Determinado por el Metodo ESR", 6th Intern. Coll. Coffee Chem, Bogota, Assis (Paris), P. 163 (1973).
51. Baesso, M.L.; Nakamura, O.; Silva, E.C.; Vargas, H.; Pastore, H.O.; Vichi, E.J.S.: "Syntesis and Spectroscopic Characterization of Cr^{3+} in Crystalline Zeolitic Silicates", "J. Chemical Society, Chem. Communication (1990).