

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Vitrocerâmicas Porosas à Base de Fosfato:
Preparação, Caracterização e Formação
de Compósitos com Polipirrol**

LARA DE FÁTIMA GIMENEZ

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

1997



Agradecimentos

- Ao Professor Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela orientação, apoio e profissionalismo no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Dr. Norberto Aranha, pelos valiosos ensinamentos sobre a preparação de vidros, pela obtenção das medidas de DTA e TMA, por todo o auxílio na elaboração deste trabalho e, principalmente, pela amizade.
- Ao Prof. Dr. Luis Carlos Barbosa, pela parceria com o grupo, pela utilização de fornos e outros materiais de trabalho.
- À Helena pela amizade, paciência e dicas na obtenção dos difratogramas de raios-X.
- À Sônia pelos espectros de MAS RMN³¹P e ¹³C.
- À Lúcia pela ajuda nas seções de microscopia eletrônica.
- À Manuela pelas medidas de porosimetria de mercúrio.
- Ao pessoal do LQES: Aldo, Alexilda, André, Carla, Carlos, Chico, Zemarcio, Italo, Ledjane, Marcelo, Marta, Pompeu e Ralpho, por toda amizade e ambiente agradável de trabalho.
- A todos os que moraram comigo aqui em Campinas, sempre num clima de grande compreensão e companheirismo: Christiana, Ledjane, Lucila, Noemi.
- A toda turma de 91 e companheiros de IQ e Unicamp em geral.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

**Aos meus pais Irineu e Natalina,
meus irmãos Irani e Ivan e à Ana Lídia:**

dedico esta tese

ÍNDICE

Abreviaturas.....	i
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	viii
Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1-Vidros: estrutura e características.....	2
1.2-Fosfatos condensados e vidros fosfatos.....	5
1.3-Transformações de fase em vidros.....	9
1.4- Estudos cinéticos da cristalização de vidros.....	12
1.5-Métodos de preparação de vitrocerâmicas.....	16
1.6-Vitrocerâmicas: propriedades gerais e principais aplicações.....	18
1.7-Materiais porosos.....	20
Capítulo 2: Objetivos.....	25
2.1- Objetivos gerais.....	25
2.2-Objetivos específicos da tese.....	26
Capítulo 3: Parte Experimental.....	27
3.1- Obtenção dos materiais.....	27
3.1.1- Preparação do vidro $6\text{Li}_2\text{O}-24\text{TiO}_2-39\text{CaO}-3\text{IP}_2\text{O}_5$	27
3.1.2- Cristalização do vidro para preparação das vitrocerâmicas.....	28
3.1.3- Lixiviação das vitro-cerâmicas.....	28
3.1.4- Preparação dos compósitos.....	29
3.2- Medidas Físicas.....	31
3.2.1- Difractometria de Raios-X.....	31
3.2.2- Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	31

3.2.3- Porosimetria de mercúrio.....	31
3.2.4- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
3.2.5- Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	32
3.2.6- Análise Térmica (DTA e Dilatometria).....	32
3.2.7- Ressonância magnética nuclear ^{31}P	33
3.3- Planejamento Fatorial Fracionário aplicado à etapa de cristalização do vidro.....	33
Capítulo 4: Resultados e discussão.....	36
4.1- Estudo da matriz vítrea.....	36
4.1.1-Difratometria de raios-X.....	37
4.1.2- Espectroscopia Infravermelho.....	37
4.1.3- Espectroscopia Raman.....	41
4.1.4- Análises térmicas.....	44
4.2- Estudo cinético da cristalização do vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$	46
4.3- Obtenção e caracterização das vitrocerâmicas.....	51
4.3.1- Preparação das vitrocerâmicas.....	51
4.3.2- Estudos estruturais relativos à ordem a curtas distâncias (OCD).....	54
4.3.2.1- Espectroscopia Raman.....	54
4.3.2.2- Espectroscopia de RMN ^{31}P de sólidos.....	59
4.4- Estudos de propriedades de sólido estendido das vitrocerâmicas.....	62
4.4.1-Efeito das condições de cristalização através de planejamento fatorial fracionário (PFF)	62
4.4.1.1- Formação das fases cristalinas: Difratometria de Raios-X e Espectroscopia Raman.....	63
4.4.1.2- Características dos poros: Porosimetria de Hg.....	68
4.4.2- Estudo da evolução temporal da lixiviação.....	71
4.4.3-Verificação dos aspectos morfológicos (Microscopia Eletrônica de	

Varredura).....	74
4.5- Formação de compósitos entre as cerâmicas porosas e polímeros condutores:	
Polipirrol	76
Capítulo 5: Conclusões.....	87
Capítulo 6: Trabalhos Futuros.....	89
Capítulo 7: Bibliografia.....	91

ABREVIATURAS

Å = angström

cm = centímetros

col. = colaboradores

MAS NMR = ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico

°C = graus Celsius

DRX = difratometria de raios-X

DSC = calorimetria diferencial exploratória (*differential scanning calorimetry*)

DTA = análise térmica diferencial

EXAFS = estrutura fina estendida da absorção de raios-X (*extended X-ray absorption fine structure*)

FTIR = espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

g = gramas

IV = infravermelho

J = Joule

K = graus kelvin

L = litros

m = metros

M = mol/litro

MEV = microscopia eletrônica de varredura

nm = nanômetros

P = poise (unidade de viscosidade = dina.s/cm²)

ppm = partes por milhão

s = segundos

SAS = espalhamento a baixos ângulos (*small-angle scattering*)

T_g = temperatura de transição vítrea

TGA = análise termogravimétrica

α = coeficiente de expansão térmica

λ = comprimento de onda

μm = micrômetros

ν = frequência

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Tipos mais comuns de grupamentos fosfato, onde (a): ortofosfato; (b): pirofosfato; (c): metafosfato linear e (d): metafosfato cíclico.....6
- Figura 2: Representação dos grupamentos PO_2^- intracadeia (a) e PO_3^{2-} das terminações das cadeias (b).....7
- Figura 3: Diagrama esquemático “energia livre-composição”, mostrando um método gráfico de determinação da força motriz termodinâmica das separações de fase.....12
- Figura 4: Curva de típica DTA para um vidro.....16
- Figura 5: Diferentes tipos de poros mostrados no “corte” de um sólido poroso, onde (a): poros fechados; (b, c, d, e, f, g): poros abertos.....21
- Figura 6: Esquema do tratamento térmico utilizado na cristalização dos vidros. (T_N = temperatura de nucleação, T_C = temperatura de cristalização).....28
- Figura 7: Esquema básico da produção dos compósitos, a partir do vidro precursor.....30
- Figura 81: Difratoograma de raios-X do vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$37
- Figura 9: Espectro infravermelho, na região de $4000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ para o vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$38
- Figura 10: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para o vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$39

Figura 11- Espectro Raman da amostra $6\text{Li}_2\text{O}\cdot 24\text{TiO}_2\cdot 39\text{CaO}\cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$	41
Figura 12: Espectro Raman da amostra $4\text{Li}_2\text{O}\cdot 16\text{ZrO}_2\cdot 39\text{CaO}\cdot 43\text{P}_2\text{O}_5$	44
Figura 13: Curva de DTA do vidro $6\text{Li}_2\text{O}\cdot 24\text{TiO}_2\cdot 39\text{CaO}\cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$, obtida com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	45
Figura 14: Resultado da deconvolução utilizando o <i>fitting</i> duplo gaussiano. No gráfico, o traço azul representa a curva original, os traços verdes são as curvas gaussianas, determinadas na deconvolução, cuja sobreposição resulta no traço vermelho.....	46
Figura 15: Deslocamentos dos picos de cristalização, em função da taxa de aquecimento, sendo traço azul: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, traço vermelho: $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e traço verde: $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	47
Figura 16: Gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln \alpha$ para os picos 1 e 2, mostrando os valores obtidos para os índices de Avrami.....	48
Figura 17: Curvas de Kissinger-Augis-Bennet para os dois picos $\{\ln \alpha$ vs. $1000/T_p\}$ e $\{\ln (T_p^2/\alpha)$ vs. $1000/T_p\}$ para o cálculo da energia de ativação, sendo, para cada pico: E_{a1} : inclinação da reta $\ln \alpha$ vs. $1000/T_p$; E_{a2} : inclinação da reta $\ln (T_p^2/\alpha)$ vs. $1000/T_p$ E_a : média aritmética entre E_{a1} e E_{a2}	50
Figura 18: Difratogramas de raios-X sendo (a): vitrocerâmica resultante do tratamento térmico do vidro $6\text{Li}_2\text{O}\cdot 24\text{TiO}_2\cdot 39\text{CaO}\cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$; (b): amostra de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sintetizada para comparação.....	52
Figura 19: Esquema da estrutura das fases cristalinas genéricas do tipo NASICON, contendo, no caso, ZrO_6 , como exemplo de octaedros $\text{M}^{(\text{IV})}\text{O}_6$	53

Figura 20: Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica após o tratamento com ácido.....	54
Figura 21: Espectros Raman do sistema $6\text{Li}_2\text{O}\cdot 24\text{TiO}_2\cdot 39\text{CaO}\cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$, mostrando a evolução das amostras nos diferentes estágios de tratamento térmico e lixiviação.....	56
Figura 22: Espectros Raman, de 100cm^{-1} a 1200cm^{-1} , do TiO_2 anatásio (a); da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (B); das cerâmicas, após e (c) antes da lixiviação (d).....	57
Figura 23: Representação dos sítios Q^n , segundo Kordes.....	59
Figura 24: Espectros de MAS RMN ^{31}P , onde (a): vidro, (b): vidro nucleado, (c): amostra parcialmente cristalizada, (d): amostra totalmente cristalizada, (e): amostra lixiviada por 24h e (f): amostra lixiviada por 1 semana.....	60
Figura 25: Difratoogramas de raios-X das amostras estudadas no Planejamento Fatorial Fracionário. Os números que aparecem na Figura correspondem aos diferentes ensaios. Para as condições utilizadas no tratamento térmico, vide TABELA IV.....	65
Figura 26: Espectros Raman das amostras estudadas no Planejamento Fatorial Fracionário. Os números que aparecem, entre parênteses, correspondem aos diferentes ensaios. Para as condições utilizadas no tratamento térmico, vide TABELA IV.....	66
Figura 27: Gráfico representativo da variação nas intensidades relativas das bandas em 744 cm^{-1} (atribuída a $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$) e 142 cm^{-1} (atribuída a TiO_2), em relação à banda em 1007 cm^{-1} (atribuída a $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, chamada de LTP).....	68
Figura 28: Curvas de porosimetria de mercúrio segundo o planejamento fatorial, mostrando, em (a) e (b), os conjuntos de duplicatas.....	71

Figura 29: Evolução da lixiviação. (a): curva de perda de massa em função do tempo com escala linear; (b): curva de perda de massa em função do tempo com escala logarítmica, mostrando a linearização das regiões distintas observadas.....	72
Figura 30: Esquema de uma estrutura porosa hipotética, resultante de lixiviação.....	73
Figura 31: Micrografias eletrônicas de varredura onde: (a): interior do vidro (as ranhuras observadas não fazem parte da morfologia do vidro, tendo sido formadas durante o processo de corte); (b): superfície do vidro; (c): vidro nucleado; (d): Cerâmica antes da lixiviação.....	75
Figura 32: (a) e (b): Distintas regiões observadas para a cerâmica porosa.....	76
Figura 33: Curvas de Análise Termogravimétrica (a): cerâmica trocada com cobre; (b): cerâmica contendo Cu^{2+} , tratada com pirrol.....	78
Figura 34: Micrografias de varredura onde (a): cerâmica trocada com cobre; (b): cerâmica/polipirrol.....	79
Figura 35: Espectros Raman com resolução espacial: (a), (b) e (c) foram obtidos em diferentes regiões da mesma amostra e, em (d), temos o espectro da cerâmica original..	80
Figura 36: Estrutura do polipirrol, onde (a): polipirrol neutro, (b): baixo grau de dopagem, formação de um pôlaron e (c): alto grau de dopagem, formação de um bipôlaron.....	82
Figura 37: Difrátogramas de raio-X. (a): cerâmica trocada com cobre e (b): composto cerâmica porosa/polipirrol.....	83

Figura 38: Espectros de CPMAS NMR ^{31}P , onde (a): cerâmica original e (b): composto cerâmica/polipirrol..... 84

LISTA DE TABELAS

TABELA I: Sumário dos valores de n (índice de Avrami) para diversas condições de transformação de fase.....	15
TABELA II: Sumário das condições utilizadas nas experiências de preparação dos compósitos.....	29
TABELA III: Fatores e níveis utilizados planejamento fatorial fracionário.....	33
TABELA IV: Planejamento experimental 2^{4-1} para o sistema $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$	34
TABELA VA: Frações cristalizadas X para o Pico 1.....	48
Tabela VB: Frações cristalizadas X para o Pico 2.....	48
TABELA VI: Energias de ativação para cristalização pelo método de Kissinger-Augis-Bennet.....	51
TABELA VII: Diâmetros médios dos poros (DMP), para os diferentes ensaios, em duplicata, no planejamento fatorial (Porosimetria de Hg).....	69
Tabela VIII: Valores calculados para os efeitos das variáveis do tratamento térmico sobre o diâmetro médio dos poros (DMP).....	70
TABELA IX : Bandas observadas nos espectros Raman do compósito cerâmica/polipirrol e atribuições tentativas.....	81

RESUMO

Neste trabalho prepararam-se vitrocerâmicas porosas, a partir do vidro fosfato $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$. Aspectos estruturais foram estudados, mediante a utilização de uma série de técnicas: i) difratometria de raios-X, que revelou a ausência de ordem a médias e longas distâncias; ii) espectroscopias Raman e infravermelho, que sugeriram a existência de cadeias mistas contendo fósforo e titânio como formadores, ligados em ponte por oxigênios; iii) a espectroscopia de RMN³¹P indicou que o tipo de ambiente dos núcleos de fósforo é característico de situações de cadeias curtas, com baixo grau de polimerização, coerente com a alta proporção de cátions modificadores de rede, CaO e Li₂O. O comportamento térmico pôde ser elucidado através de medidas de DTA e TMA, que permitiram obter uma T_g de 590 °C e o coeficiente de expansão térmica, de $18,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Parâmetros relacionados com os processos de cristalização, tais como o índice de Avrami, sugeriram um processo controlado por difusão.

As amostras vítreas foram submetidas a tratamentos térmicos, em duas etapas, para separação de fases cristalinas. O efeito de tal tratamento pôde ser estudado através de difratometria de raios-X, cujos resultados apontaram a presença de fases cristalinas do tipo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e TiO_2 . Estudos da evolução do processo de cristalização, conduzidos através de espectroscopia Raman e RMN³¹P, permitiram acompanhar a fragmentação da estrutura do vidro, à medida que sua estrutura dá lugar aos arranjos ordenados, típicos das fases cristalinas. Em seguida, um tratamento de lixiviação, em meio ácido, resultou na dissolução seletiva da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, deixando em seu lugar canais, ao longo de um esqueleto composto por $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e pequenas quantidades de TiO_2 e $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$. A última, pôde ser detectada apenas através de espectroscopia Raman.

Duas etapas relevantes na formação das vitrocerâmicas, a saber: a cristalização do vidro e a lixiviação ácida, foram objeto de estudos evolutivos. A evolução da cristalização, bem como seu efeito sobre a porosidade do material final, foi estudados através do Planejamento Fatorial Fracionário. Para uma das amostras resultantes do planejamento experimental, a qual mostrou distribuição estreita de diâmetro de poro, monitorou-se a

evolução da lixiviação, medindo-se a perda de massa em função do tempo. Verificou-se uma alta taxa de lixiviação nos estágios iniciais, a qual torna-se lenta, à medida que a frente de dissolução atinge o interior do sólido.

Finalmente, estudou-se as interações entre as cerâmicas porosas, após tratamento com íons cobre II, com monômeros reativos como o pirrol. Destas interações resultou a formação, *in situ*, de polipirrol nas cavidades da cerâmica, formando um composto, que pôde ser identificado por espectroscopia Raman, TGA e espectroscopia ^{31}P MAS NMR.

ABSTRACT

This work concerns about preparation and characterization of porous glass-ceramics from $6\text{Li}_2\text{O}\cdot 24\text{TiO}_2\cdot 39\text{CaO}\cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$ phosphate glass composition. Structural aspects of the glass matrix have been studied employing X-ray Diffractometric measurements, which showed a lack of medium and long range order. Raman and infrared spectroscopic data suggested a glass network composed by phosphorus and titanium units linked by bridging oxygens. The NMR ^{31}P spectroscopy revealed the presence of phosphate units with little connectivity, belonging to short chains. This is due to the high content of modifiers such as CaO and Li_2O in the glass composition. The thermal behaviour and kinetic parameters were evaluated by Differential Thermal Analysis and Thermomechanical Analysis, yielding a T_g value of 590°C and a thermal expansion coefficient of $48\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$.

The glass-ceramics were prepared by a two-step heat treatment on the glass matrix. Identification of the crystalline phases by X-ray diffractometric measurements suggested the presence of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ crystals. The evolution of the phase separation have been investigated using Raman and NMR ^{31}P spectroscopic measurements. Formation of the typical crystalline environments during the phase transition have been observed as a result of the break up of the glass chains. Glass-ceramic samples containing the two known crystalline phases were acid leached, removing the $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ phase as showed by the X-ray diffractograms. This treatment yields a porous framework formed by a skeleton of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ containing also little proportions of TiO_2 and $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$.

The influence of the parametres used in the two-step heat treatment on the pore sizes was investigated considering a direct relationship of pore dimensions and the soluble crystals dimensions. A Chemometric Experimental Design have been carried out in order to verify possibilities of pore size control. After this study we believe that it is necessary to control the cooling rate of the melt. Some crystallization conditions provided samples of glass ceramic showing a narrow pore size distribution. Such samples had their weight loss recorded in order to study the evolution of the leaching process. The leaching rate begins

fast and slows down as soon as the dissolution front comes deep inside the solid block, due to diffusion barriers.

Finally, the interactions between the porous matrices and chosen guest species have been studied using pyrrole. Exchange of the lithium ions with copper activates the ceramic surface to interact with the monomers. Raman spectroscopic measurements and Thermogravimetric Analysis suggested the *in situ* formation of polypyrrole in the channels accompanied by changes in the microstructure and disturbing the phosphorus nuclei environment.

CAPÍTULO 1

Introdução

As vitrocerâmicas são materiais preparados pela cristalização controlada de um vidro precursor, apresentando fases cristalinas distribuídas ao longo de um ambiente vítreo [1]. Tal definição pode ser ampliada a sólidos sem fase vítrea detectável, considerando-se que, nestes materiais, o vidro precursor possui uma composição tal que a razão entre seus componentes leva, após o tratamento térmico, à cristalização de todo o volume vítreo [2,3]. A presença de uma fase vítrea, em conjunto com fases cristalinas, pode ser verificada através de técnicas relacionadas com médias e curtas distâncias, as quais são utilizadas de maneira complementar. Assume-se, geralmente, que basta a cerâmica ter sido preparada a partir da separação de fases cristalinas provenientes de um vidro, para que seja classificada como vitrocerâmica.

Révele-se, assim, a importância de se compreender a formação e a estrutura dos vidros, uma vez que sua composição e propriedades, juntamente com processos de

separação de fase, são fatores diretamente responsáveis pelas propriedades das vitrocerâmicas. Nesta Introdução serão, portanto, apresentados aspectos teóricos, relacionados com as transformações de fase, além de métodos de estudo dos mecanismos operantes em tais transformações. Serão apresentadas, em seguida, informações gerais sobre os métodos de preparação das vitrocerâmicas e, dentre estas, as mais utilizadas e suas propriedades, tais como porosidade.

1.1-Vidros: estrutura e características

Os sólidos amorfos são materiais desprovidos de periodicidade estrutural a médias e longas distâncias, considerando-se as técnicas de espalhamento [4]: Difractometria de raios-X (DRX) e SAS (*Small Angle Scattering*). Para estes sólidos, tem sido recomendada a utilização do termo *não-cristalino* [5,6]. A distinção entre os vidros e os demais sólidos não-cristalinos vem do fato de que, para os vidros, existe uma temperatura de transição (transição vítrea, T_g), na qual têm início os fenômenos responsáveis pela relaxação estrutural [7,8]. Com a elevação da temperatura, a relaxação estrutural acarreta a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico (T_g). Para temperaturas abaixo da T_g , as viscosidades assumem valores característicos de sólidos, iguais ou superiores a 10^{13} P, decrescendo continuamente no estado viscoelástico. A crescente disponibilidade, com a diminuição da viscosidade, de graus de liberdade de movimento, permite que o sistema transite entre diferentes estados de equilíbrio metaestáveis, como resposta a variações de temperatura, pressão e composição. A transição vítrea é marcada por mudanças marcantes em certas propriedades termodinâmicas, tais como: aumentos da capacidade calorífica, C_p , e do coeficiente de expansão térmica, α , em virtude da existência de mais graus de liberdade conformacionais [1].

Exemplificando: o número de possíveis conformações para cadeias poliméricas aumenta com o aquecimento, devido ao desimpedimento das rotações intramoleculares, as quais possuem barreiras causadas pela presença de grupos laterais. Adicionalmente, deve-se considerar as forças de interação intermoleculares, que têm grande relevância, definindo os graus de liberdade translacionais. Se, para um sólido não-cristalino, a viscosidade, a

capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica variam de maneira pronunciada numa faixa de temperatura, passando de valores típicos de sólidos para valores típicos de líquidos, caracteriza-se, pois, a transição vítrea. Conseqüentemente, tal material pode ser classificado como vidro [1,5,6].

O modelo de cadeias poliméricas, mencionado rapidamente no parágrafo anterior, têm sido utilizado como um dos mais gerais, na descrição da estrutura de alguns tipos de vidros. Todavia, ainda não pôde ser elaborado um modelo único, que descrevesse satisfatoriamente a estrutura dos vidros conhecidos. Dentre estes, destacam-se vidros metálicos, óxidos, calcogenetos, vidros haletos e vidros orgânicos [6], cada um com características estruturais particulares, derivadas dos diferentes tipos de interações interatômicas/intermoleculares. Sendo assim, diversos modelos foram desenvolvidos para descrever sistemas vítreos com diferentes particularidades químicas, tais como a natureza das ligações e o tipo de formador.

O modelo da *rede contínua aleatória (continuous random network)* idealiza “um arranjo atômico caracterizado por uma estrutura tridimensional estendida, à qual faltam simetria e periodicidade” [9]. Em sistemas vítreos formados por redes covalentes, a questão da aleatoriedade não assume um sentido estatístico, uma vez que a ordem local é preservada pelo caráter direcional das ligações. Os ângulos de ligação assumem valores comparáveis àqueles observados para os respectivos polímeros cristalinos, incorporando, no entanto, um certo grau de distorção que leva à perda da periodicidade.

No modelo conhecido como *empacotamento fechado ao acaso (random closed-packing)* [10,11], aplicado aos vidros metálicos, a estrutura é descrita como uma distribuição estatística de átomos, sem impor, contudo, qualquer restrição ao número de coordenação. Uma variação deste modelo, aplicada a sistemas iônicos, tais como os vidros haletos, é o *empacotamento ao acaso com ordenamento local (locally ordered random packing)* [12]. A literatura ainda descreve o modelo denominado cristalino, o qual admite que o vidro seja formado por aglomerados de cristalitos [13].

Concentrando nossa atenção nos vidros óxidos, diretamente relacionados com esta Tese, verificamos que os mesmos são formados, geralmente, por óxidos que possuem uma habilidade intrínseca de formar vidros, tais como SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 e As_2O_3 [6].

Tais óxidos, que se ligam covalentemente ao oxigênio, constituindo a estrutura da rede, são conhecidos como *formadores de rede* [6]. Contrariamente, outros óxidos, tais como alcalinos e alcalinos-terrosos, ligam-se ionicamente aos oxigênios, fragmentando as cadeias, sendo, por essa razão, conhecidos como *modificadores de rede* [6]. Formam-se, então, sistemas binários, ternários e sistemas multicomponentes, nos quais a quantidade de óxidos modificadores altera a dimensionalidade da rede, tornando-a tri, bi ou unidimensional.

O primeiro passo para a compreensão da estrutura e formação dos vidros óxidos foi dado por Zachariasen, em 1938 [9]. Seu trabalho pioneiro sugere que tanto as formas cristalinas como as não-cristalinas, dos óxidos formadores, deveriam ser constituídas pelos mesmos tipos de poliedros metal-oxigênio. Ressaltou-se o vínculo existente entre a habilidade de formação vítrea dos óxidos e a presença de poliedros conectados entre si, pelos vértices. Além disso, tais óxidos deveriam apresentar estruturas suficientemente flexíveis para incorporar uma certa desordem, quanto aos ângulos e distâncias de ligação, sem elevar em demasia os valores da energia interna. Estes requisitos levaram à definição de algumas regras para óxidos do tipo A_mO_n , as chamadas regras de Zachariasen [9]:

- i) cada átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais do que dois átomos de A;
- ii) o número de átomos de oxigênio ao redor do átomo A deve ser pequeno;
- iii) os poliedros compartilham oxigênios através dos vértices e nunca através de faces ou arestas e, finalmente:
- iv) para que a rede seja tridimensional, pelo menos três dos vértices devem ser compartilhados.

Várias críticas foram feitas ao modelo de Zachariasen. Hägg, por exemplo, questionou a necessidade de haver um número de coordenação fixo do elemento *formador* [14]. Sun estabeleceu critérios alternativos para a habilidade de formação vítrea, envolvendo a necessidade de ligações químicas fortes entre o átomo *formador* e o oxigênio, implicando baixos números de coordenação, baixa capacidade de formar anéis e existência de cadeias longas [15].

Nesta seção foram abordadas as características gerais dos vidros, sua formação e os modelos aceitos, para a descrição de sua estrutura. Em seguida serão tratados em particular, os vidros fosfatos, objeto desta Tese, como precursores de vitrocerâmicas.

1.2- Fosfatos condensados e vidros fosfatos

A compreensão da estrutura e comportamento dos vidros fosfatos, para os quais o P_2O_5 é o *formador*, passa diretamente pela química dos fosfatos condensados [16,17]. Os grupamentos fosfatos podem polimerizar, por condensação, produzindo estruturas macromoleculares, chamadas fosfatos condensados ou polifosfatos, que podem ser cristalinos ou não [18]. Dentre os não-cristalinos, alguns podem apresentar as características de um vidro, tratadas na seção 1.1. A estrutura dos fosfatos condensados é, em geral, constituída de unidades tetraédricas PO_4 conectadas umas às outras, como sugerido inicialmente por Kordes [19]. A existência de três oxigênios compartilháveis, por unidade PO_4 , possibilita a formação de redes tridimensionais mas, na presença de cátions modificadores, observam-se dimensionalidades inferiores. Tais estruturas macromoleculares podem ser mantidas em solução, uma vez que sofrem pouca degradação por hidrólise. Em virtude destas propriedades únicas, os polifosfatos encontram aplicações importantes como trocadores iônicos solúveis e agentes complexantes [17].

Conhecem-se fosfatos condensados cíclicos e de cadeias abertas, os quais podem formar séries análogas, sem, contudo, apresentarem grande diversidade de sistemas conhecidos [17]. A Figura 1 apresenta os tipos mais comuns de unidades tipo fosfato.

Várias técnicas de caracterização podem ser utilizadas para distinguir os diferentes tipos de grupamentos fosfatos, destacando-se as espectroscopias vibracionais (Raman e Infravermelho) e as técnicas de ressonância magnética nuclear.

A característica básica que distingue os ortofosfatos, Figura 1(a), dos fosfatos condensados é a presença de oxigênios ligados em ponte (*bridging oxygens*) [20]. A quantidade de ligações fósforo-oxigênio, em ponte, ao redor do núcleo de fósforo afeta a sua densidade eletrônica, de modo que a predominância de uma determinada configuração

revela-se no deslocamento químico do núcleo de fósforo, observado pela técnica de RMN. A observação de um grande número de sistemas levou a generalizações de faixas de deslocamento químico (δ), em relação à quantidade de oxigênios em ponte [20]. Quanto maior a quantidade de oxigênios em ponte, mais “protegido” estará o núcleo de fósforo, implicando valores mais negativos de δ , em relação ao padrão H_3PO_4 85%.

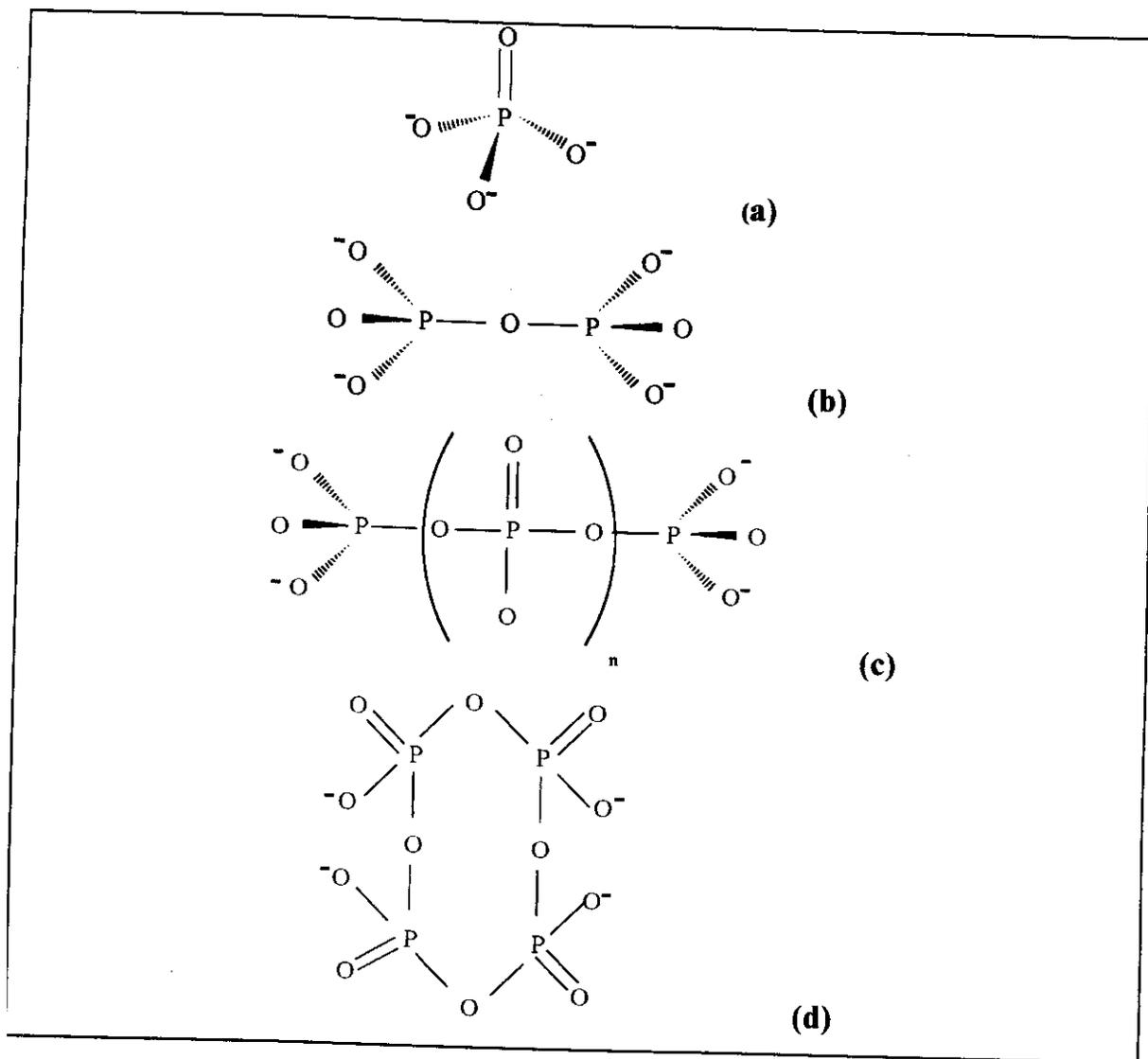


Figura 1: Tipos mais comuns de grupamentos fosfato, onde (a): ortofosfato; (b): pirofosfato; (c): metafosfato linear e (d): metafosfato cíclico.

No que se refere à espectroscopia vibracional [21,22], os ortofosfatos cristalinos possuem espectros vibracionais bastante dependentes do tipo de cela unitária e da simetria local do grupo fosfato. Podem ocorrer desdobramentos das bandas P-O por efeito de fator grupo, ou seja, remoção da degenerescência de certos modos vibracionais, em virtude da simetria do cristal.

Em se tratando de um fosfato condensado, é possível fazer distinção entre os diversos tipos conhecidos, de acordo com a atividade vibracional dos grupamentos PO_2^- intracadeia e PO_3^{2-} das terminações das cadeias [22]:

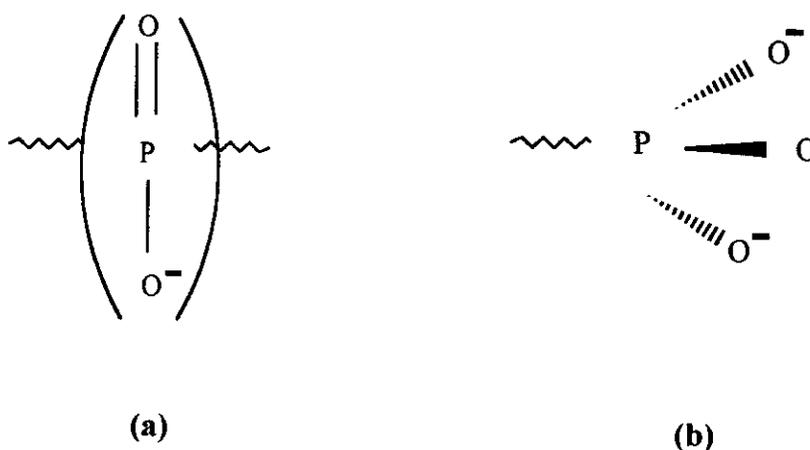


Figura 2: Representação dos grupamentos PO_2^- intracadeia (a) e PO_3^{2-} das terminações das cadeias (b).

Os fosfatos condensados de cadeia mais curta, como os pirofosfatos, mostrados na Figura 1(b), não apresentam grupamentos PO_2^- intracadeia. Os metafosfatos de cadeia aberta apresentam tanto grupamentos PO_2^- , quanto grupamentos PO_3^{2-} , de modo que o perfil do espectro depende do tamanho da cadeia. No caso dos metafosfatos cíclicos, não existem grupamentos PO_3^{2-} terminais, característica que se revela nos espectros vibracionais, pela predominância de bandas associadas a grupamentos PO_2^- intracadeia [22]. No entanto, deve ficar claro que estas considerações são bastante gerais e devem ser utilizadas em conjunto com observações complementares.

A estrutura molecular dos vidros fosfatos é análoga à dos fosfatos condensados. A estrutura do P_2O_5 vítreo foi estudada inicialmente por medidas de espectroscopia Raman, feitas por Bobovich, em 1961 [23], e confirmadas por Galeener em 1979 [24]. A presença de pontes P-O-P e da ligação P=O, indicando a possibilidade de interconexão dos tetraedros PO_4 , através de três de seus vértices [20], evidenciou a existência de redes tridimensionais. A introdução de cátions alcalinos provoca despolimerização das cadeias do vidro e diminuição da ordem da ligação P=O, cuja banda sofre um deslocamento da ordem de 225cm^{-1} [23,24].

A estrutura de um vidro fosfato multicomponente pode conter desde metafosfatos tridimensionais, até unidades lineares de cadeias curtas, dependendo da quantidade e natureza dos componentes modificadores, M_2O e MO [20]. De acordo com a razão molar $R=M_2O/P_2O_5$, as cadeias podem ser divididas em polifosfato ($1 < R < 3$), metafosfato ($R=1$) e ultrafosfato ($0 < R < 1$) [20]. As composições binárias mais estudadas contêm cátions alcalinos e alcalinos terrosos, tais como Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , sendo que um dos primeiros a ser estudado, descrito desde 1834, foi o polimetafosfato de sódio vítreo $Na(PO_3)_n$, conhecido como sal de Graham [18]. A crença, de que o sal de Graham tratava-se de hexametafosfato de sódio, foi sustentada durante mais de cem anos. Evidenciou-se, posteriormente, um caráter altamente polimérico, com cadeias de tamanhos variáveis, predominando 13 a 18 unidades PO_3 .

Vidros fosfatos ternários, contendo *formadores* adicionais, podem exibir redes mistas, apresentando grande melhoria na durabilidade química. São dotados, ainda, de importantes propriedades eletrônicas, ópticas e térmicas [26]. Os vidros fosfatos apresentam valores elevados de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados com os vidros silicatos. Os sistemas ternários mais comuns são os dos tipos $P_2O_5.M_2O.MX$ (M =metal alcalino, ferro ou cobre e X =haleta) [20], que apresentam condutividade iônica, e $K_2O.M_2O_3.P_2O_5$, caracterizados por grande durabilidade química e altos coeficientes de expansão térmica [27]. Kishioka estudou as regiões de formação vítrea e a densidade dos sistemas vítreos $Li_2O.TiO_2.P_2O_5$, $MgO.TiO_2.P_2O_5$, $CaO.TiO_2.P_2O_5$, além de composições quaternárias $Na_2O.BaO.TiO_2.P_2O_5$, mostrando o papel de íons, com caráter intermediário *formador/modificador* tais como Ti^{4+} e Al^{3+}

[28,29]. Este papel se reflete na estrutura dos vidros, sugerindo que, na ausência de tais componentes, a estrutura é formada por cadeias de metafosfatos e, por outro lado, para quantidades elevadas (acima de 30 mol% de TiO_2) a estrutura é mais densa, predominando tetraedros PO_4^{3-} . Desde então, tais sistemas vêm sendo estudados, buscando a obtenção de biomateriais e matrizes vítreas para óptica não-linear. Para esta última aplicação, Krimi estudou o sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, visando à obtenção de um vidro contendo entidades octaédricas TiO_6 , para as quais observam-se altos índices de refração não-linear [30]. Podemos citar, ainda, os trabalhos de Vogel, que estudou a obtenção de vidros silicatos contendo TiO_2 e Nb_2O_5 com propriedades ópticas não-lineares favoráveis [31,32]. Merecem destaque, ainda, os trabalhos de Aranha, que resultaram em vidros contendo Nb_2O_5 , dotados de excelente durabilidade química, e comprovadamente úteis como substratos para guias de onda [33,34a,34b].

1.3-Transformações de fase em vidros

As transformações de fase em sólidos são focalizadas em diversos trabalhos na área de Química e Física do Estado Sólido, onde são tratadas com profundidade conceitual e matemática. Serão descritos, nas seções 1.3 e 1.4, os principais aspectos das transformações que ocorrem nos vidros, segundo os mais importantes tratamentos teóricos existentes na literatura [4, 35-38].

Os vidros podem sofrer transformações de fase, que vão desde a separação de uma segunda fase não-cristalina até a cristalização. No caso da cristalização, a fase separada pode, ou não, ter a mesma composição da fase original e, ao separar-se uma segunda fase não-cristalina, esta deve ter composição diferente da original [4].

O mecanismo, desenvolvido a partir do ponto de vista clássico, para separações de fase em vidros, é o mecanismo de nucleação e crescimento [1, 4, 35]. Dependendo da composição da fase original, pequenas partículas de composição diferente tendem a redissolver, indicando que existe uma barreira à nucleação, mesmo que a diferença na energia livre de Gibbs, entre a fase final e a original, seja negativa. O processo de separação de fase não ocorre espontaneamente, uma vez que novas interfaces precisam ser

criadas [35]. Portanto, a energia livre, ΔG , envolvida no processo, é um balanço entre: i) a energia livre associada à separação de um volume V da nova fase, que é negativa (força motriz termodinâmica) e ii) tensão interfacial σ . Tal balanço pode ser representado pela equação:

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad \text{[equação 1]}$$

onde ΔG_v é a força motriz termodinâmica (considerando a formação de partículas esféricas) e σ é a tensão interfacial.

Nos estágios iniciais do processo, caracterizados pela separação de pequenos volumes da nova fase, o termo ligado à tensão interfacial assume magnitudes superiores ao decréscimo global de energia livre ΔG_v , associado à separação da nova fase [1]. A partir de um certo volume separado, associado ao chamado raio crítico dos núcleos, o crescimento passa a ser espontâneo e os núcleos com raio menor do que o valor crítico, tendem a redissolver ou ser englobados pelos maiores. É possível calcular a velocidade de formação de núcleos com tamanho crítico, considerando-se a velocidade com que os átomos cruzam a interface, o que é função de sua frequência de vibração térmica e da probabilidade de que as tentativas de transpor a interface sejam bem sucedidas. Tais considerações representam alguns princípios da teoria clássica da nucleação homogênea [4]. Sabe-se, contudo, que nos sistemas reais, na maioria dos casos, temos nucleação heterogênea: os núcleos se formam na interface de partículas sólidas já existentes (impurezas, defeitos, etc), minimizando a tensão interfacial.

As separações de fase em vidros podem processar-se segundo um mecanismo alternativo, conhecido como decomposição espinoidal [1,4,35,36]. Neste tipo de mecanismo, a energia interfacial é drasticamente reduzida, na medida em que se formam interfaces bastante difusas, entre as fases presentes. Isto é possível, dada a separação de uma nova fase ter início com pequenas e graduais variações na composição da fase original, as quais, de maneira interconectada, estendem-se ao longo de grandes regiões dentro do material [1]. Tais mudanças de composição, são semelhantes, inicialmente, ao crescimento de “ondas” de composição, sendo que toda variação infinitesimal de

concentração resulta num decréscimo da energia livre do sistema. Decorrido certo tempo após o início da separação de fase, a composição do sistema pode ser expressa como “ondas” senoidais com um comprimento de onda definido, porém com orientação e amplitude aleatórias. Os processos de transporte, através de interfaces difusas, são favorecidos em relação àqueles que ocorrem em interfaces bem definidas [35]. Neste caso, se a velocidade de transferência das espécies, ao longo da interface, for maior do que a velocidade com que tais espécies se difundem a partir de sua posição original até a interface, diz-se que o processo é controlado por difusão [35].

Os dois mecanismos aqui tratados, **nucleação e crescimento e decomposição espinoidal**, levam a diferentes microestruturas [1]. Na nucleação e crescimento, as partículas são esféricas, em virtude da existência de tensão interfacial e, na decomposição espinoidal, formam-se estruturas sinuosas e interconectadas bastante regulares, uma vez que um certo comprimento de onda cresce mais rápido do que os outros. A predominância de um ou outro mecanismo depende da composição da fase original [35] e esta dependência é representada na Figura 3, considerando-se composições de equilíbrio **a** e **b**, e uma composição inicial **x**. Nota-se uma pequena região de composição de equilíbrio **b**, onde o decréscimo na energia livre, por mol da fase que precipita, é dado graficamente pelo segmento DE. Este segmento é delimitado pela curva da energia livre na composição final, e a tangente à curva da energia livre na posição inicial. Para que ocorra uma pequena flutuação de composição **d**, a força motriz será, novamente, a diferença entre a tangente e a curva da energia livre em **d**. Entretanto, neste caso temos um aumento de energia livre que constitui uma barreira termodinâmica (ΔG). Se uma composição **x** encontra-se entre **a** e o ponto de inflexão da curva, T_1 , o sistema é metaestável em relação às variações infinitesimais de composição, predominando o mecanismo de nucleação e crescimento. Se **x** encontra-se à direita do ponto de inflexão, o ΔG é negativo para pequenas e graduais flutuações de concentração, sendo que a única barreira à nucleação é a difusão.

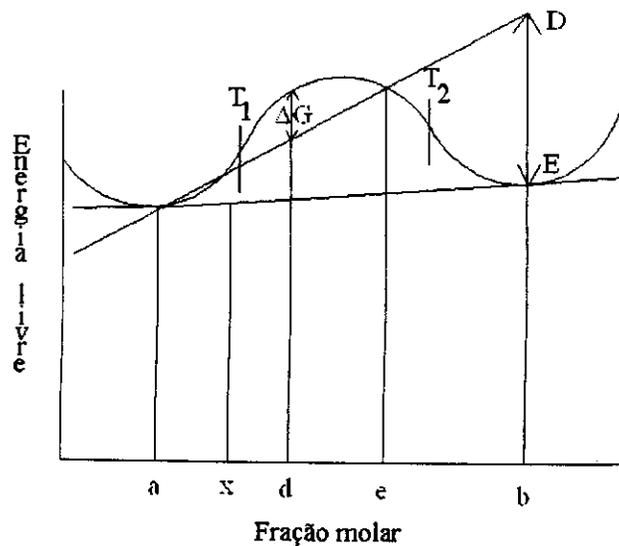


Figura 3: Diagrama esquemático energia livre-composição mostrando um método gráfico de determinação da força motriz termodinâmica das separações de fase.

Uma vez destacados os principais mecanismos de transformação de fase em sistemas vítreos, serão discutidos a seguir alguns métodos de estudo que podem ser aplicados à identificação de processos de transformação de fase.

1.4- Estudos cinéticos da cristalização de vidros

O estudo da cristalização de vidros visa ao controle da separação de fases cristalinas, ou seja, à estabilização de fases vítreas frente à cristalização ou, contrariamente, à obtenção de cristais com composições e morfologias específicas [37]. Neste sentido, o comportamento de um vidro frente à separação de fases cristalinas pode ser estudado através de métodos cinéticos, desenvolvidos para “reações” no estado sólido. Tais métodos utilizam dados provenientes de curvas de análise térmica (TGA, DTA, DSC) e são baseados, pelo menos em parte, no formalismo desenvolvido por Avrami [38,39,40]. Avrami definiu uma relação (equação 2), válida estritamente para transformações isotérmicas, nas quais separa-se uma única fase, e que constitui o ponto de partida para numerosos estudos.

$$x = [1 - \exp (-kt)^n] \quad \text{[equação 2]}$$

onde x: fração transformada; k: constante de velocidade; t: tempo; n: índice adimensional relacionado com o mecanismo de separação de fase.

Na realidade, estudos cinéticos que utilizam dados de análise térmica são estudos não-isotérmicos. Até o início da década de 80, haviam ressalvas quanto à validade de tais estudos, uma vez que se apoiam em equações válidas para estudos cinéticos isotérmicos. Henderson [37] chamou atenção para o fato de que, em muitos casos, tal procedimento poderia ser feito com sucesso, desde que fossem feitas as adequações necessárias, com uma compreensão clara das limitações impostas pelas aproximações. Em vários trabalhos [41,42], realizaram-se estudos denominados pseudo-isotérmicos, baseados no deslocamento, com a variação da taxa de aquecimento, do máximo do pico de cristalização das curvas de DTA e DSC. Utilizaram-se, para determinar as frações de volume transformadas, as áreas normalizadas dos picos de cristalização. Numa série de curvas obtidas com diferentes taxas de aquecimento, assume-se que tal fração seja sempre a mesma quando o pico atinge seu máximo. Para tal série de curvas, escolhem-se alguns valores de temperatura (geralmente três ou quatro, próximos à temperatura do máximo do pico) para o cálculo da fração cristalizada. Comparam-se, para as taxas de aquecimento empregadas, as frações cristalizadas até uma determinada temperatura, tratando os dados como se fossem provenientes de medidas isotérmicas. Dentre tais métodos, merecem destaque aqueles desenvolvidos por Ozawa [41] e Kissinger [42], os quais, posteriormente, sofreram algumas modificações para se adequar a sistemas específicos [43]. O método de Kissinger é baseado no deslocamento do máximo do pico com a variação da taxa de aquecimento, tendo como equação principal:

$$\ln \alpha = - E/RT_p + \text{constante} \quad \text{[equação 3]}$$

onde α : taxa de aquecimento; E: energia de ativação da separação de fase; T_p : temperatura do máximo do pico de cristalização. Deste modo, um gráfico de $\ln(\alpha)$ versus

$1/T_p$ é uma reta de inclinação $-E/R$. Augis e Bennet introduziram modificações neste método, propondo a seguinte relação [43]:

$$\ln (T_p^2/\alpha) = \ln (E/R) - \ln v + E/RT_p \quad \text{[equação 4]}$$

onde v é o chamado fator de frequência, relacionado com a vibração térmica de partículas que possuem energia suficiente para efetivar a transformação e estão localizadas próximas à interface. De acordo com esta relação, um gráfico de $\ln (T_p^2/\alpha)$ versus $1/T_p$ terá como inclinação E/R .

O método de Ozawa introduz, na relação de Avrami, equação 2, a dependência da temperatura, em função da taxa de aquecimento, dada pela equação:

$$T = T_o + \alpha t \quad \text{[equação 5]}$$

onde T_o : temperatura inicial, α : taxa de aquecimento e t : tempo de aquecimento.

A relação de Ozawa resulta de duas aplicações consecutivas do logaritmo na equação de Avrami, modificada com a equação 5, gerando a equação 6:

$$\ln [-\ln (1 - x)] = n \ln [k (T - T_o)] - n \ln \alpha \quad \text{[equação 6]}$$

Esta relação permite obter o índice de Avrami através do coeficiente angular de um gráfico de $\ln [-\ln (1 - x)]$ versus $\ln \alpha$. O índice de Avrami pode relacionar-se com fatores que regem as velocidades das transformações de fase, tais como interface, difusão e geometria das partículas resultantes. Desta maneira, contém informações importantes, como as mostradas na Tabela I.

TABELA I: Sumário dos valores de n (índice de Avrami) para diversas condições de transformação de fase [37].

1) Crescimento controlado por interface

<i>Condições de transformação</i>	<i>n</i>
taxa de nucleação crescente	>4
taxa de nucleação constante	4
taxa de nucleação decrescente	3-4
taxa de nucleação zero (saturação dos sítios)	3

2) Crescimento controlado por difusão

<i>Condições de transformação</i>	<i>n</i>
taxa de nucleação crescente	>2.5
taxa de nucleação constante	2.5
taxa de nucleação decrescente	1.5-2.5
taxa de nucleação zero	1.5
alargamento de longos cilindros e crescimento de formas volumosas	1-1.5
alargamento de grandes placas	0.5

A Tabela I apresenta algumas das correlações que foram estabelecidas entre o índice de Avrami e fatores como morfologia e mecanismo de separação de fase. Uma tabela deste tipo está em constante construção, dado que a todo momento pode ser enriquecida com informações complementares.

A seguir, destacar-se-ão alguns dos métodos mais utilizados na preparação de vitrocerâmicas, a fim de mostrar de que modo as transformações de fase podem ser induzidas em matrizes vítreas.

1.5- Métodos de preparação de vitrocerâmicas

Como fôra definido no início desta Introdução, as vitrocerâmicas podem ser preparadas a partir de certos tratamentos, durante os quais, têm lugar separações de fases cristalinas em vidros. Tais separações de fase, que ocorrem durante o reaquecimento do vidro (tratamento térmico), levam a mudanças estruturais no material, através do surgimento de regiões com ordenamento estrutural a médias e longas distâncias [1-3]. O comportamento térmico de um vidro, ou seja, os fenômenos físicos e/ou químicos que têm lugar com a elevação da temperatura, podem ser estudados através de métodos de análise térmica, como DTA, DSC e TGA [44]. A Figura 4 mostra o perfil típico da curva de DTA de um vidro. Observa-se, inicialmente, uma inflexão da curva na T_g (temperatura de transição vítrea), seguida de um pico exotérmico, devido ao processo de cristalização, e de um pico endotérmico, devido à fusão. Desta forma, os tratamentos térmicos para preparação de vitrocerâmicas, apoiam-se no fato de que, para muitos vidros, há uma região de devitrificação com o surgimento de fases cristalinas, em temperaturas intermediárias entre a transição vítrea e a fusão.

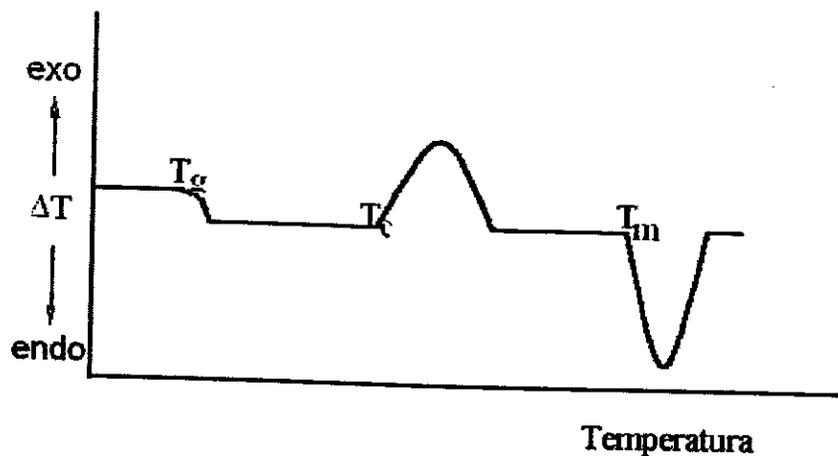


Figura 4: Curva típica de DTA para um vidro

A separação de fase requer, na maioria dos casos, temperaturas superiores à T_g , pelo fato de que, somente no estado viscoelástico, a viscosidade é suficientemente baixa para assegurar o sucesso das migrações [2]. Vale lembrar que, em alguns casos, o

surgimento de novas interfaces líquido/cristal contribui desfavoravelmente. O controle da cristalização, em termos do tipo e morfologia dos cristais, leva também à distribuição homogênea dos núcleos. Durante o tratamento térmico, tais núcleos crescem até ocupar um determinado volume, o qual pode ser controlado através das variáveis do tratamento térmico, tais como tempos e temperaturas. Destacam-se, a seguir, alguns dos métodos mais utilizados na obtenção de vitrocerâmicas [1]:

- **Tratamentos térmicos de dois passos:** baseiam-se no uso de dois patamares consecutivos de temperatura, desde que as velocidades de nucleação e crescimento tenham temperaturas máximas distintas. Na realidade, as curvas de nucleação e crescimento sobrepõe-se sempre em alguma extensão. Isso faz com que a temperatura ótima para o tratamento de nucleação seja inferior à temperatura do máximo da curva de nucleação [2].
- **Tratamentos térmicos de etapa única:** empregados quando nucleação e cristalização ocorrem simultaneamente, ou quando a nucleação já ocorreu durante o resfriamento do vidro ou durante o aquecimento até a temperatura de cristalização [1].
- **Preparação por sinterização (rota do pó):** na produção de certos tipos de materiais vitrocerâmicos, molda-se, por pressão ou extrusão, uma mistura de vidro pulverizado e um compactante. O produto ganha forma e então é submetido a aquecimento para cristalização. Este procedimento é usado para produzir peças com formas não usuais, podendo levar a estruturas porosas [1,2].
- **Preparação pelo método sol-gel:** baseia-se na obtenção de um gel, pela hidrólise e subsequente policondensação de um precursor metalorgânico, ou pela desestabilização de uma solução aquosa coloidal, a qual pode conter vários íons metálicos. Tais géis, geralmente amorfos, são cuidadosamente secos e tratados termicamente, resultando em sinterização e densificação, além de conversão em vitrocerâmicas, pela separação de fases cristalinas. Os tratamentos após a secagem do gel constituem etapas de processamento, ocorrendo em temperaturas baixas, em comparação com as temperaturas utilizadas na cristalização de vidros inorgânicos, obtidos por fusão. Atualmente, o método sol-gel merece destaque devido às suas vantagens em relação

aos métodos convencionais, tais como: baixas temperaturas de preparação, possibilidade de controle da hidrólise dos precursores, uso de precursores como elevado grau de pureza e obtenção de materiais com distribuição homogênea dos constituintes [45].

1.6-Vitrocerâmicas: propriedades gerais e principais aplicações

Grande parte das composições vítreas, que formam vitrocerâmicas, são baseadas em silicatos [1-3]. As vitrocerâmicas, preparadas segundo quaisquer das rotas descritas na seção 1.5, apresentam propriedades bastante diferentes daquelas do vidro precursor. Com frequência, a conversão de um vidro em uma vitrocerâmica gera melhorias nas propriedades mecânicas e elétricas, tendo, adicionalmente, efeitos notáveis sobre as características de expansão térmica. As mudanças na expansão térmica, em relação ao vidro precursor, estão entre as características mais importantes das vitrocerâmicas, conferindo-lhes estabilidade dimensional frente ao aquecimento. Os coeficientes de expansão térmica das vitrocerâmicas estendem-se desde valores negativos, ou seja, materiais que contraem com o aquecimento, até valores elevados, comparáveis, por exemplo, ao do cobre [2].

O conjunto de propriedades, destacado no parágrafo anterior, tornou possível o emprego das vitrocerâmicas em vários campos. Dentre as aplicações possíveis, as mais difundidas valem-se da estabilidade dimensional frente ao aquecimento, apresentada por grande parte das vitrocerâmicas, derivadas de vidros silicatos [2]. Tal propriedade, oriunda dos baixos coeficientes de expansão térmica, também pode ser observada em alguns vidros, porém, neste caso a fragilidade mecânica constitui um fator desfavorável [2]. As vitrocerâmicas contendo fases de aluminossilicatos de lítio trouxeram uma alternativa para a questão da fragilidade, uma vez que são resistentes, apresentam baixos coeficientes de expansão e podem ser opticamente transparentes. A transparência resulta do controle da cristalização, que permite obter partículas cristalinas de tamanho reduzido

[46]. Dentre estas fases cristalinas, destacam-se β -espodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) e β -eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), presentes em vitrocerâmicas utilizadas em espelhos de telescópios e invólucros de lasers [47]. Todavia, o emprego doméstico, como utensílios de cozinha, representa a área economicamente mais importante deste tipo de material, em todo o mundo [1].

Além das aplicações relativas às suas propriedades térmicas e ópticas, as vitrocerâmicas encontram aceitação também na área biomédica, na qualidade de próteses ósseas e dentárias [48]. As vitrocerâmicas contendo fases cristalinas bioativas apresentam algumas vantagens em relação aos materiais bioinertes, comumente utilizados. Tais fases interagem fortemente, ligando-se aos ossos e outros tecidos vivos e ocorrem comumente em vitrocerâmicas preparadas à base de fosfatos. Sua biocompatibilidade resulta, principalmente, de semelhanças com a composição óssea, dado que a estrutura óssea de uma pessoa adulta consiste de aproximadamente 60% de hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [49].

A biocompatibilidade das vitrocerâmicas preparadas a partir de vidros $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ depende da razão Ca/P, sendo melhor quanto mais semelhante à composição dos ossos [48]. Além da hidroxiapatita, outra fase mineral de fosfato de cálcio, utilizada como biocerâmica, é o fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — conhecido como TCP — na forma de seus polímeros α , β e γ [50]. As cerâmicas contendo fases biocompatíveis são consideradas ótimas para implantes, apesar de serem rígidas e quebradiças. A melhoria das propriedades mecânicas, visando à obtenção de materiais com alta resistência e tenacidade é amplamente necessária. Neste sentido, tem sido descrita a possibilidade de obtenção de cerâmicas com microestruturas fibrosas, preparadas por aquecimento e cristalização de vidros $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, dotadas de elevadas tenacidades [51]. Visando, ainda, à obtenção de cerâmicas de fosfatos de cálcio com propriedades mecânicas favoráveis, componentes adicionais têm sido introduzidos nas matrizes. Assim, foram preparados materiais do tipo $(\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0.7-3.4) - (\text{ZrO}_2 = 0.1-10) - (\text{Y}_2\text{O}_3 = 0.1-10)$ e $(15-40\%)\text{CaO} - (15-35\%)\text{TiO}_2 + \text{Ti}_2\text{O}_3 - (15-35\%)\text{P}_2\text{O}_5 - (0.5-5\%)\text{Na}_2\text{O}$ [51].

A composição $(15-40\%)\text{CaO} - (15-35\%)\text{TiO}_2 + \text{Ti}_2\text{O}_3 - (15-35\%)\text{P}_2\text{O}_5 - (0.5-5\%)\text{Na}_2\text{O}$, citada no parágrafo anterior, engloba as vitrocerâmicas preparadas nesta Tese,

tendo sido descrita inicialmente em 1988, no contexto de biocerâmicas [51]. Voltou, porém, a figurar na literatura nos anos seguintes, como uma nova família de vitrocerâmicas de fosfato, constituída de misturas de fases cristalinas lixiviáveis, do tipo β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, e fases insolúveis, do tipo Nasicon, dentre as quais encontram-se $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [52-62]. Esta família de cerâmicas abriu a possibilidade de aplicações alternativas aos sistemas fosfatos, baseadas em suas propriedades de porosidade. Os autores chamaram a atenção para o fato de que, provavelmente, este material seria a primeira cerâmica porosa à base de fosfato, pois já se conheciam algumas cerâmicas porosas derivadas de vidros borato [63,64]. O material poroso mais conhecido, preparado por lixiviação, é o vidro poroso Vycor [2], obtido a partir de vidros borossilicato de sódio, contendo uma segunda fase vítrea, separada através de tratamento térmico. A fase rica em borato é lixiviada, deixando uma matriz de 96% de sílica, contendo canais de largura por volta de poucas centenas de Å. Geralmente, vidros e vitrocerâmicas obtidas por lixiviação de fases do tipo borato, apresentam largura de poros uma ordem de grandeza menor do que os materiais do tipo fosfato, que têm poros de cerca de 100 nm. As vitrocerâmicas derivadas de vidros fosfatos mostraram-se adequadas para certas aplicações, tais como filtros, suportes para imobilização de enzimas, e também como material para próteses dentárias [52-62].

1.7-Materiais porosos

Considerando que as vitrocerâmicas preparadas nesta Tese possuem importantes aplicações decorrentes de sua porosidade, cabe fazer uma breve apresentação dos aspectos conceituais e normativos referentes a sistemas porosos.

A rigor, qualquer sólido apresenta um grau de porosidade, detectável ou não, resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade de um material exerce influência sobre suas propriedades físicas, tais como: densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Por conseguinte, o controle da estrutura porosa é de grande importância industrial por exemplo no *design* de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas [58,59,60].

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 5, podem ser vistos vários tipos de poros abertos (b, c, d, e, f, g) e fechados (a). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Por outro lado, poros como os representados por (b) e (f), são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Os poros abertos, os quais podem também estar interconectados, como mostrado na Figura 5(e), recebem classificação de acordo com sua forma: cilíndricos (f), gargalo de garrafa (b) e afunilados (d). A rugosidade da superfície (g) também pode ser considerada como porosidade [65].

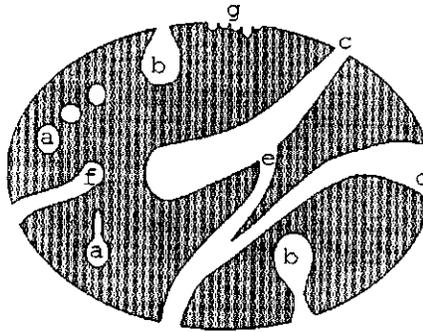


Figura 5: Diferentes tipos de poros mostrados no “corte” de um sólido poroso, onde (a): poros fechados; (b, c, d, e, f, g): poros abertos [65].

A porosidade pode ser uma característica inerente da estrutura cristalina, como no caso dos zeólitos e dos materiais lamelares. Nestes casos, a porosidade intracristalina geralmente assume dimensões moleculares, apresentando arranjos bastante regulares. A presença de poros pode resultar, ainda, da consolidação de pequenas partículas de géis ou cerâmicas (coalescência e sinterização), ou da remoção de elementos da estrutura original. Este último caso é chamado de subtrativo, uma vez que tem lugar com a saída de gases, durante o aquecimento de um material, ou com a dissolução seletiva de componentes de sólidos multifásicos.

A descrição quantitativa das estruturas porosas implica a definição de alguns parâmetros, dentre os quais os mais importantes são **porosidade**, **área superficial específica** e **largura de poro** [58]:

- **Porosidade:** define-se como sendo a fração ϵ entre o volume aparente da amostra, o qual é atribuído aos poros detectados por um método específico, e o volume externo V :

$$\epsilon = V_{ap}/V \quad \text{[equação 6]}$$

A porosidade, definida desta maneira, pode excluir os poros fechados, uma vez que alguns métodos, como os de deslocamento de fluidos, só fornecem informações sobre os poros abertos.

- **Área superficial específica:** define-se como sendo a área acessível da superfície do sólido por unidade de massa. Este valor é dependente do método utilizado, das condições experimentais e de considerações a respeito da geometria dos poros.
- **Largura de poro:** define-se com precisão este parâmetro, somente quando a porosidade é intrínseca da estrutura cristalina. Para outros tipos de poros, portadores de interconectividade e formas complicadas, assume-se que seja possível tratá-los, de maneira aproximada, como cilíndricos.

A geometria fractal tem sido utilizada como uma ferramenta para descrever estruturas porosas complexas. Em tais estruturas, a irregularidade da superfície prejudica a análise, em virtude das aproximações envolvidas nos tratamentos de dados provenientes das técnicas de análise. O uso da geometria fractal busca descrições mais realísticas, levando a expressões do tipo:

$$\text{propriedade da superfície} \propto \text{resolução da análise}^D$$

onde D é a dimensão fractal da superfície, obtida fazendo-se estudos com variação da resolução da técnica (mudando o gás nas medidas de adsorção ou o comprimento de onda

da radiação espalhada em experiências de espalhamento a baixos ângulos), como veremos em seguida.

Entre os principais métodos utilizados na caracterização de materiais porosos, destacam-se:

- **Microscopias:** baseiam-se na observação direta da superfície de materiais porosos, através de microscópios ópticos ou eletrônicos;
- **Espalhamento de radiação:** baseia-se na existência de contrastes eletrônicos entre inhomogeneidades ao longo de um material (diferentes fases, partículas suspensas em líquidos ou poros em sólidos). A intensidade espalhada em diferentes ângulos (relativos à radiação incidente) guarda informações a respeito da geometria e tamanho das inhomogeneidades, alcançando poros abertos e fechados.
- **Picnometria:** envolve o deslocamento de fluidos, levando a um valor de densidade aparente do sólido, definida como a razão de sua massa pelo volume encapsulado por um envelope de fluido (que dá uma idéia de seu volume). Na ausência de poros fechados, e se o fluido segue as rugosidades superficiais em escala atômica sem sofrer adsorção, o valor de densidade será muito próximo ao da densidade real (valor que exclui os poros).
- **Adsorção de gases:** vários procedimentos, dentre os quais destacam-se as isotermas de BET e Langmuir, medem a quantidade de gás adsorvido na superfície de um sólido. Constroem-se isotermas de adsorção, através das quais pode ser calculada a área de uma monocamada de gás adsorvido sobre o sólido. Conhecendo a área da secção da molécula do gás, calcula-se a área superficial assumindo-se uma monocamada [61].
- **Métodos dependentes da curvatura interfacial:** líquidos que não molham a superfície de sólidos ($\pi/2 < \theta \leq \pi$) requerem uma pressão positiva para penetrar através dos poros, representada pela equação:

$$r = (2\sigma\cos\theta) / (P) \quad \text{[equação 7]}$$

onde σ é a tensão interfacial sólido/mercúrio e θ o ângulo de contato. A pressão P necessária é inversamente proporcional ao raio r do poro. Este é o princípio da porosimetria de mercúrio, na qual amostras evacuadas e de massa conhecida são acondicionadas em um compartimento preenchido com mercúrio [62]. Aplicando-se incrementos de pressão verifica-se o volume de líquido que penetra no sólido pela variação do volume do compartimento, registrando-se curvas de volume de Hg por unidade de massa da amostra, em função de diâmetro do poro. Assume-se um valor para o fator $\sigma\cos\theta$, normalmente utilizado para todas as amostras, apesar de sua natureza e de possíveis contaminações do mercúrio, o que pode introduzir erros. Apesar disto a porosimetria de mercúrio é aceita como uma medida padrão para volume total de poros e de distribuição de largura.

Além dos métodos citados, a literatura ainda descreve outros, baseados em medidas calorimétricas e espectroscópicas, tais como a ressonância magnética de ^{129}Xe [65]. Entretanto, tais métodos têm uma utilização mais restrita.

A IUPAC recomenda uma classificação para as faixas de tamanhos no contexto de adsorção [61]. Assim, tem-se: *microporos* (< 2 nm); *mesoporos* (2 nm - 50 nm) e *macroporos* (> 50 nm) [64,65]. Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são, até certo ponto, artificiais, dado resultarem dos limites das técnicas de caracterização. Apesar disto, têm sido aceitos e empregados dentro da perspectiva da aplicação destes materiais.

CAPÍTULO 2

Objetivos

Os objetivos desta Tese podem ser divididos em: i) objetivos gerais do Laboratório de Química do Estado Sólido; ii) objetivos específicos da Tese.

2.1 Objetivos gerais da Tese

Os objetivos gerais desta Tese referem-se a:

- consolidar experiências já existentes no Grupo, relativas à preparação e manipulação de vidros silicatos e fosfatos e à manipulação e caracterização estrutural aprofundada de cerâmicas e sólidos em geral;
- adquirir familiaridade com a utilização de sólidos monolíticos e sólidos porosos, que têm propriedades de desempenho favorecidas, em relação aos pós comumente obtidos nas reações de preparação de sólidos;

- avançar na direção de obtenção de matrizes adequadas para preparação de nanoestruturas, que atualmente têm se mostrado particularmente importantes, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

2.2 Objetivos específicos da Tese

Os objetivos específicos deste trabalho referem-se a:

- preparar e caracterizar um vidro com composição nominal $6\text{Li}_2\text{O}-24\text{TiO}_2-39\text{CaO}-31\text{P}_2\text{O}_5$;
- caracterizar sua estrutura e propriedades de comportamento térmico, as quais são importantes no emprego como precursor de objetos cerâmicos;

Para isto, o vidro obtido será submetido a tratamentos térmicos, em temperaturas intermediárias entre sua temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão. Objetivar-se-á, com estes tratamentos, a formação de fases cristalinas, as quais serão caracterizadas por diferentes técnicas, tais como: Difratomia de raios-X, espectroscopias Raman e Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de sólidos (^{31}P), entre outras.

Além disto, visando à preparação de cerâmicas porosas, uma das fases cristalinas formadas será dissolvida, restando no material um esqueleto poroso de fosfato, constituído pelas fases insolúveis.

Fazem parte, ainda, dos objetivos deste trabalho: i) planejamento fatorial fracionário, visando a dar conta do papel das variáveis experimentais de cristalização do vidro e sua relação com o tamanho dos poros; ii) caracterização da evolução microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura e de medidas de porosidade; iii) verificação das possíveis interações da cerâmica porosa com polímeros condutores (no caso, o polipirrol), visando a avaliar sua capacidade como hospedeiro para novos compostos organo-inorgânicos.

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

3.1-OBTENÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1-Preparação do vidro $6\text{Li}_2\text{O}-24\text{TiO}_2-39\text{CaO}-31\text{P}_2\text{O}_5$

O vidro $6\text{Li}_2\text{O}-24\text{TiO}_2-39\text{CaO}-31\text{P}_2\text{O}_5$ foi preparado, utilizando-se como matéria-prima os seguintes reagentes, sem submetê-los a tratamentos para purificação: Li_2CO_3 (Riedel), CaCO_3 (Riedel), P_2O_5 (Riedel ou Aldrich) e TiO_2 anatásio (Riedel). Tais reagentes foram pesados segundo sua proporção no vidro (em mol%), misturados e triturados em almofariz de porcelana, para uma boa homogeneização, e fundidos em cadinhos de SiO_2 ou platina, durante 1 h a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera ambiente. Durante a fusão, o líquido foi agitado manualmente pelo menos duas vezes, para homogeneização. Após a fusão, os líquidos foram retirados rapidamente do forno, vertidos sobre moldes de

grafite e, alguns segundos depois, tendo já adquirido certa rigidez, introduzidos em outro forno para recozimento (*annealing*) durante 1 h a 630 °C. As quantidades, em cada experimento, foram de no máximo 30 g, quantidade esta que permitiu o melhor controle do resfriamento durante o vazamento, minimizando a formação de trincas.

3.1.2- Cristalização do vidro para preparação das vitrocerâmicas

A cristalização dos vidros, visando à preparação das cerâmicas, foi feita através de tratamentos térmicos em dois patamares de temperatura por tempos definidos. Inicialmente, as condições de cristalização foram 20 h a 630 °C, elevando-se em seguida para 720 °C, mantendo-se por 12 h e então retornando-se à temperatura ambiente. Foram utilizadas nesta etapa corpos, cortados na forma de placas de cerca de 1cmx1cmx0.1cm. O esquema do tratamento térmico utilizado é mostrado na Figura 6.

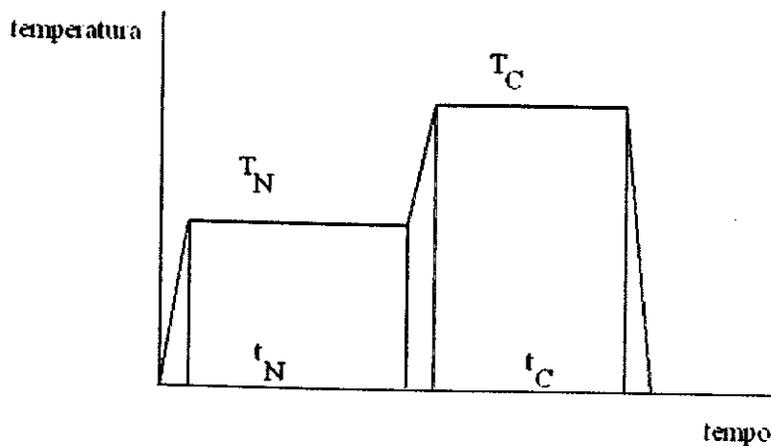


Figura 6: Esquema do tratamento térmico utilizado na cristalização dos vidros. (T_N = temperatura de nucleação, T_C = temperatura de cristalização).

3.1.3- Lixiviação das vitrocerâmicas

A obtenção das vitrocerâmicas porosas foi efetuada por meio da imersão dos corpos em soluções de HCl 1 mol/L, em recipientes de polietileno, por 24 h à temperatura

ambiente. As massas das amostras foram controladas antes e depois do processo de lixiviação (dissolução das fases solúveis).

3.1.4-Preparação dos compósitos

A preparação dos compósitos cerâmica porosa/polipirrol envolveu duas etapas: troca iônica com Cu^{2+} e reação com o pirrol.

Na troca iônica, utilizaram-se soluções aquosas de acetato de cobre (II), em duas concentrações diferentes, de acordo com a temperatura do experimento: 0,1 mol/L para troca iônica à temperatura ambiente e 0,01 mol/L para troca com aquecimento a 60 °C. As amostras foram imersas em tais soluções durante 24 h e, ao final deste período, lavadas com água destilada e secas.

Na formação dos compósitos, as amostras, trocadas com cobre, foram mergulhadas em pirrol, recém destilado a vácuo, nas seguintes condições: 24 h à temperatura ambiente e 30 minutos a aproximadamente 100 °C. Após este processo, foram lavadas com etanol seco. Realizou-se paralelamente um ensaio “branco”, isto é, sem a presença dos íons Cu^{2+} . Na Tabela II apresenta-se um sumário das condições utilizadas.

TABELA II: Sumário das condições utilizadas nas experiências de preparação dos compósitos

ENSAIO	$[\text{Cu}^{2+}]$ mol/L	T(troca)	T(polimerização)
I	0,1	ambiente	100°C
B 1*	-	-	100°C
2	0,01	60°C	100°C
3	0,1	ambiente	ambiente
B 3*	-	-	ambiente
4	0,01	60°C	ambiente

* os ensaios que contêm a letra B correspondem aos “brancos” na preparação dos compósitos

Na Figura 7, é apresentado um diagrama de blocos contendo todas as etapas de produção dos compósitos de polipirrol.

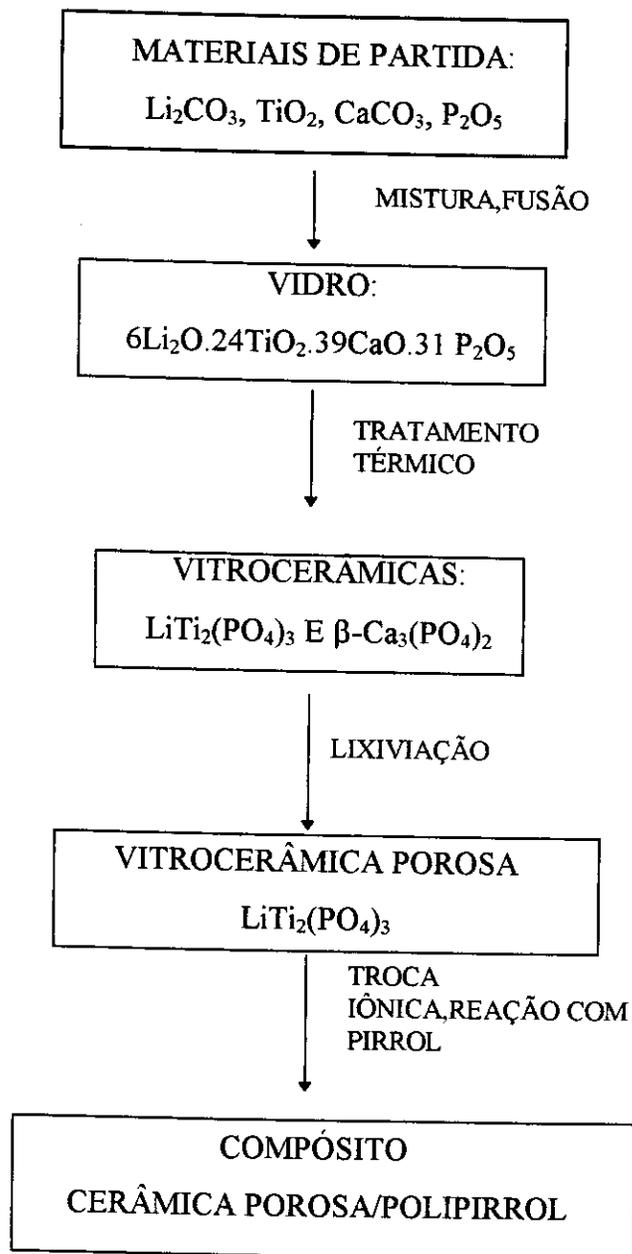


Figura 7: Esquema básico da produção dos compósitos, a partir do vidro precursor.

3.2-MEDIDAS FÍSICAS

Nas medidas físicas cuja amostragem necessitasse de amostras na forma de pó, as mesmas foram trituradas em almofariz de ágata, coberto com filme plástico, para minimizar o risco de algum estilhaço atingir o rosto. Além disto, é importante neste processo, bem como em qualquer outra operação de laboratório, o uso de óculos de segurança e de máscara contra pó. Tais cuidados devem ser observados dada a dureza dos materiais e elevada reatividade, quando o material se encontra sob a forma de pó.

3.2.1- Difractometria de Raios-X (DRX)

As medidas de Difractometria de Raios-X, das amostras em pó, foram realizadas num Difractômetro Shimadzu, modelo XD3A, composto de um goniômetro modelo VG-108 R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40 Cu. Tal fonte faz uso das linhas Cu κ - α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), valendo-se de um filtro de níquel. Empregaram-se as seguintes condições: voltagem 35 kV, corrente 25 mA e varredura de $2^\circ/\text{min}$, calibrado em 2θ com padrão de silício. A preparação das amostras consistiu na aplicação de uma camada compacta do pó sobre um porta-amostra de vidro, utilizando-se uma espátula de ponta chata.

3.2.2- Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se para esta medida um espectrofotômetro com Transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e métodos de amostragem em pastilha de KBr ou suspensão em Fluorolube, entre janelas de KBr.

3.2.3- Porosimetria de mercúrio

As medidas foram efetuadas utilizando-se um porosímetro de mercúrio Micromeritics 9320 Mercury Poresizer, o qual opera pelo método de intrusão de mercúrio em baixas e altas pressões. As amostras foram submetidas a esta medida na forma de

corpos inteiros, com massas entre 0,5 e 0,8 g. As amostras, antes das medidas, permaneceram durante 24 horas a 100 °C, em estufa.

3.2.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um Microscópio MEV JEOL JSM T-300. As amostras foram metalizadas com carbono e ouro, utilizando uma metalizadora Bal-Tec MED 020. Na maioria dos casos, utilizaram-se amostras na forma de pequenos corpos inteiros com superfície plana, para melhor obtenção das imagens. No caso de amostras utilizadas em pó, este foi cuidadosamente depositado sobre fita adesiva na forma de uma fina camada.

3.2.5- Espectroscopia Raman com resolução espacial

Utilizou-se o equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope, System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução de 1,5 μm e laser de He-Ne ($\lambda = 633$ nm). Os espectros foram obtidos com diferentes valores de potência: 8, 4, 1.8, 0.7, 0.07 mW de acordo com o intensidade de espalhamento observada para cada região das amostras. A amostragem foi feita depositando-se sobre uma lâmina de vidro (lâmina de microscópio óptico), amostras em pó ou corpos monolíticos.

3.2.6- Análises Térmicas (DTA e Dilatometria)

Utilizou-se para estas medidas equipamentos Shimadzu DTA 50 e TMA 50, sendo que para as medidas de DTA foram utilizados cadinhos de alumina e amostras pulverizadas e taxas de aquecimento de 5°C/min para DTA e 8°C/min para TMA. Utilizaram-se, para tais medidas, atmosferas de Ar, a uma vazão de 20 mL/min. No estudo cinético da cristalização, as medidas de DTA foram feitas, em duplicata, com taxas de aquecimento de 5, 6 e 7 °C/min, utilizando amostras na forma de pó.

3.2.7- Ressonância magnética nuclear ^{31}P

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos com amostras sólidas pulverizadas, em um aparelho Bruker AC 300/P, campo magnético de 7,05 T, com rotação em ângulo mágico, a uma frequência de 121 MHz, tempo de aquisição 0,114 s, tempo de relaxação de 2,0 s, utilizando-se H_3PO_4 85 % como padrão interno. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.3- Planejamento Fatorial Fracionário aplicado à etapa de cristalização do vidro

As variáveis do tratamento térmico, tempo e temperatura, foram objeto de um estudo quimiométrico utilizando Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} , a fim de estabelecer as relações existentes entre tais variáveis e propriedades (respostas), tais como, as fases cristalinas e o diâmetro médio dos poros. Para isto, admitiu-se que na etapa de lixiviação a dissolução da fase solúvel seria completa, havendo, portanto, uma relação quase unívoca entre o tamanho dos cristais solúveis e tamanho dos poros formados. A escolha dos valores foi baseada em estudos prévios, por nós realizados, e informações da literatura [51-62].

Serão apresentadas nesta seção alguns conceitos básicos, relativos à aplicação deste tipo de planejamento experimental, com o intuito de esclarecer o planejamento proposto. Na Tabela III, são apresentados os valores selecionados para as variáveis empregadas.

TABELA III: Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial fracionário.

Fator	Nível (-)	Nível (+)
T_N : temp. nucleação	610 °C	650 °C
ΔT : intervalo entre as temperaturas de nucleação e cristalização	75 °C	125 °C
t_N : tempo nucleação	10 h	20 h
t_C : tempo crescimento	5 h	15 h

Após a escolha das variáveis a serem estudadas e dos valores a serem utilizados, os ensaios foram planejados por combinações destes valores (ou níveis). Os planejamentos fatoriais completos implicam a realização de um número de m^n ensaios, onde m é o número de valores utilizados para cada variável e n é o número de variáveis estudadas. Planejamentos fatoriais fracionários m^{n-1} possibilitam o estudo de uma quantidade maior de variáveis com um número menor de ensaios e são, geralmente, aplicados à triagem de variáveis (verificação de quais variáveis efetivamente tem efeito sobre uma dada resposta). Portanto, nosso objetivo foi avaliar as possibilidades do controle da porosidade, mediante o controle, tão-somente, das variáveis do tratamento de cristalização do vidro. A Tabela IV lista as combinações dos valores utilizados em cada ensaio.

TABELA IV: Planejamento experimental 2^{4-1} para o sistema $6Li_2O.24TiO_2.39CaO.31P_2O_5$.

ENSAIO	T_N (°C)	T_C (°C)	t_N (h)	t_C (h)
1	(-)610	(-)685	(-)10	(-)5
2	(+)650	(-)725	(-)10	(+)15
3	(-)610	(+)735	(-)10	(+)15
4	(+)650	(+)775	(-)10	(-)5
5	(-)610	(-)685	(+)20	(+)15
6	(+)650	(-)725	(+)20	(-)5
7	(-)610	(+)735	(+)20	(-)5
8	(+)650	(+)775	(+)20	(+)15

A combinação dos valores para cada experimento foi delineada a partir da seguinte regra: nas três primeiras colunas, os níveis alto (+) e baixo (-), alternam-se 1 a 1, 2 a 2 e 4 a 4, respectivamente. Na quarta coluna, o sinal do nível é dado pela multiplicação dos sinais das três colunas anteriores. O tratamento estatístico foi descrito por Bruns e col. [70] e tem sido aplicado com sucesso no estudo de materiais.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1- Estudo da matriz vítrea

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados provenientes das diversas técnicas de caracterização, utilizadas no estudo da estrutura do vidro $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$. O uso das referidas técnicas visou a conhecer as ordens a longas, médias e curtas distâncias, bem como propriedades importantes do comportamento térmico do vidro, principalmente aquelas relacionadas com a habilidade de separação de fases cristalinas. Dentro da família dos vidros fosfatos, tal composição permite obter um vidro de coloração lilás transparente, devido à redução de pequena fração dos íons Ti^{+4} para Ti^{+3} , durante o processo de fusão [54]. Vale destacar que as amostras vítreas, resultantes dos processos de fusão e resfriamento, não perdem massa quando imersas em água, por períodos de tempo superiores a 48 h.

4.1.1-Difratometria de raios-X

A estrutura dos vidros não apresenta periodicidade a médias e longas distâncias. Em virtude disto, a técnica de difratometria de raios-X mostra-se especialmente adequada, indicando se um material pode ser classificado como não-cristalino. A Figura 8 mostra o difratograma de raios-X, medido à temperatura ambiente, para o material resfriado, após a fusão e o recozimento. Os halos observados, centrados em $2\theta = 9^\circ$ e 24° , bem como a ausência de picos finos associados às reflexões, revelam tratar-se de um material não-cristalino, ou seja, sem ordem a médias e longas distâncias.

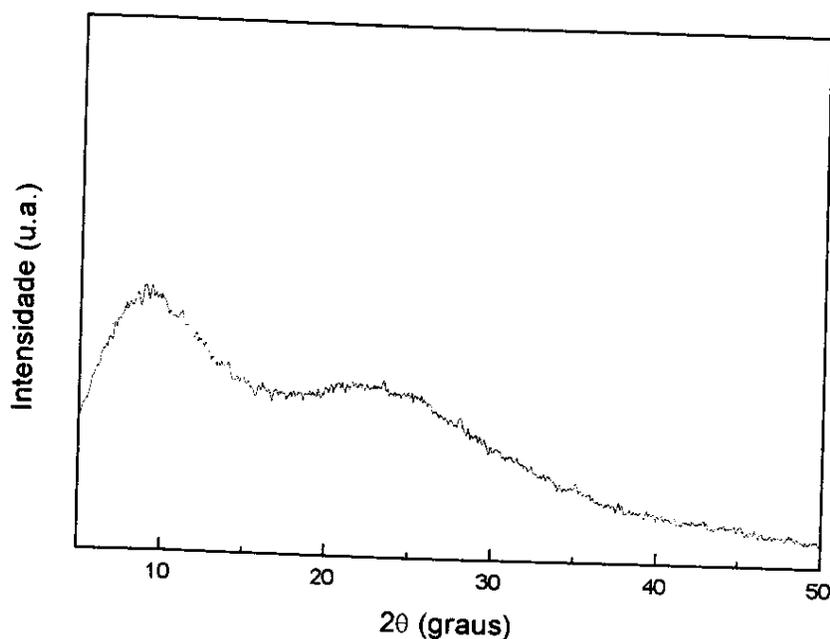


Figura 8: Difratograma de raios-X do vidro $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$.

4.1.2-Espectroscopia Infravermelho

Como já fôra descrito na Introdução desta Tese, o uso das espectroscopias vibracionais, no estudo estrutural dos vidros fosfatos, permite identificar o tipo de rede: tridimensional, bidimensional, unidades cíclicas etc. [20]. Tais estudos focalizam composições binárias, ternárias, quaternárias, ou ainda, de ordens superiores, segundo a perspectiva da cultura a respeito de fosfatos condensados e da influência de diversos elementos químicos,

sobre a estrutura destes sistemas [16,18].

O espectro infravermelho, obtido na faixa de 4000-400 cm^{-1} , apresenta duas regiões distintas. A região de 4000 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} (Figura 9) guarda informações relativas à presença de água. Tais informações são relevantes, dado que os vidros fosfatos, em princípio, apresentam forte caráter higroscópico. Da interação com a água pode resultar a fragmentação das cadeias do vidro, através da hidrólise das ligações P-O-P, com a formação de terminações P-OH [71]. Pode, alternativamente, ocorrer protonação dos oxigênios, ligados ao íon alcalino, de acordo com os esquemas apresentados abaixo:

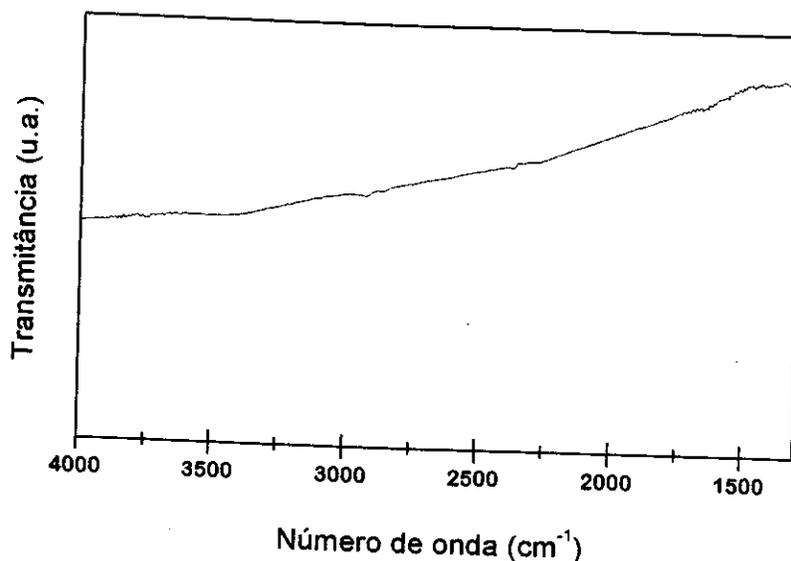
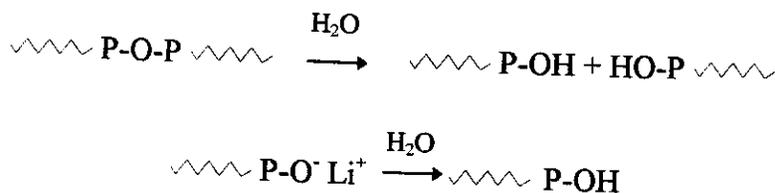


Figura 9: Espectro infravermelho, na região de 4000-1400 cm^{-1} para o vidro $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$, obtido em suspensão em Fluorolube.

Nesta região espectral, utilizou-se a amostragem em Fluorolube, que permite observar uma janela na faixa de 4000-14300 cm^{-1} , como se pode verificar na Figura 9. Nota-se que as bandas características da água, nas regiões de estiramentos O-H, 3440 - 3600 cm^{-1} , bem como na região de deformação angular OH_2 , em ~ 1620 cm^{-1} , apresentam intensidades bastante reduzidas. Adicionalmente, mostram-se muito fracas, na região de 2400-2500 cm^{-1} , as bandas relacionadas com as terminações P-OH, resultantes da possível hidrólise das cadeias [72]. Estes resultados evidenciam, indiretamente, a presença do titânio na estrutura, conferindo uma

resistência superior ao ataque da água, uma vez que vidros fosfatos binários, contendo metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, apresentam sempre um forte caráter higroscópico. Resultado semelhante, relativo à resistência ao ataque da água, foi observado por Aranha e col. em vidros fosfatos, contendo quantidades crescentes de Nb_2O_5 [33,34a,34b]. Para tais sistemas, atribuiu-se o ganho, em estabilidade frente à água, à incorporação do Nb_2O_5 à estrutura das cadeias, produzindo cadeias mistas do tipo $(\sim\text{O-P-O-Nb-O-P-O}\sim)$ até redes constituídas, predominantemente, por unidades contendo nióbio, ou seja, $(\sim\text{O-Nb-O-Nb-O-Nb-O}\sim)$.

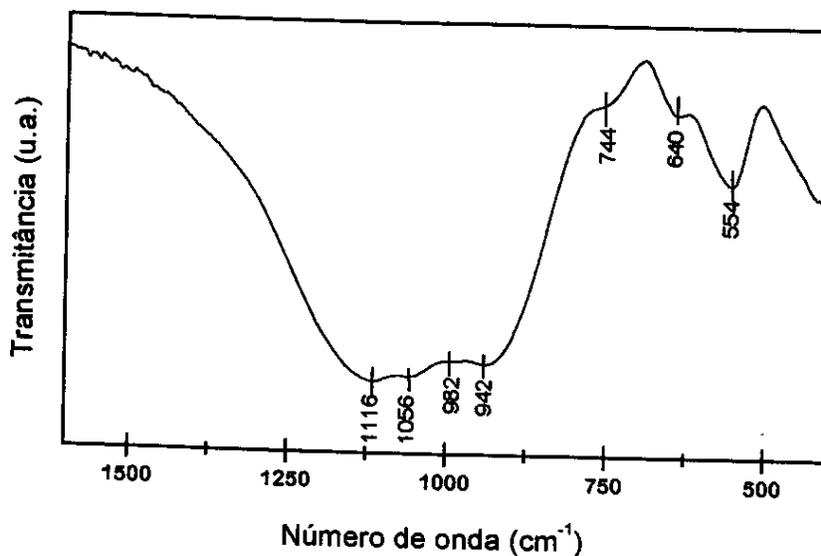


Figura 10: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para o vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$

O conjunto de bandas sobrepostas no intervalo espectral de 1300 cm^{-1} até 800 cm^{-1} , Figura 10, é caracterizado por sua largura e pela baixa resolução dos mínimos, situados em 1116 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 982 cm^{-1} e 942 cm^{-1} , além de um ombro em 744 cm^{-1} . Observa-se, em 554 cm^{-1} , uma banda de intensidade média, com um ombro em 640 cm^{-1} . A presença de tais bandas nas regiões espectrais, típicas de diversos tipos de grupamentos fosfatos, permite inferências sobre o tipo de cadeia [20-22]. A banda em 1116 cm^{-1} poderia, a princípio, ser atribuída ao estiramento simétrico dos grupamentos intracadeia PO_2^- . Todavia, não se verifica a presença de nenhuma banda que possa ser atribuída aos estiramentos assimétricos de tais grupamentos, na região de 1260 cm^{-1} [20], que são comumente observados, para vidros fosfatos. Alternativamente, a banda em 1116 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico dos grupamentos terminais PO_3^{2-} . Tais terminações podem ter a banda em 1056 cm^{-1} como relacionada aos estiramentos simétricos. Estas conjecturas são possíveis, uma

vez que as vibrações citadas, terminais e intracadeia, são sensíveis à quantidade dos cátions modificadores [73,74]. A obtenção dos espectros vibracionais de amostras contendo quantidades variáveis de modificadores, permite interpretações mais seguras, para as ocorrências observadas nos espectros. A princípio, as absorções em 942 cm^{-1} e em 744 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, aos modos assimétrico e simétrico das pontes P-O-P, presentes nas cadeias do vidro. Estas tentativas de atribuição estão respaldadas em estudos relativos a espectros no infravermelho e Raman, de vidros $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$, com diferentes razões entre seus componentes, efetuados por Bertoluzza e col. [73,74]. Tais espectros mostraram bandas largas, porém com boa resolução, o que possibilitou atribuições bastante seguras, associando-as a cadeias de metafosfatos. Observaram-se, em 1270 cm^{-1} , bandas atribuídas aos estiramentos assimétrico PO_2^- , as quais sofreram alargamento e diminuição de intensidade, em função do aumento na quantidade de CaO. Nesta mesma direção, a banda em 1020 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico das terminações PO_3^{2-} , torna-se mais intensa e se desloca para 1040 cm^{-1} . O comportamento de tais bandas, permitiu inferir o decréscimo de tamanho das cadeias, como consequência do aumento na quantidade de CaO, na composição do vidro.

O espectro mostrado na Figura 10 apresenta semelhanças, em relação aos espectros típicos de metafosfatos descritos por Bertoluzza. Tais semelhanças referem-se às bandas, por nós observadas, em 1056 cm^{-1} , 942 cm^{-1} e em 744 cm^{-1} . Apesar das semelhanças observadas, não podemos afirmar, com total segurança, que estamos frente a cadeias simples do tipo metafosfato. O perfil do conjunto de bandas situado de 1300 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , bem como a largura e falta de definição, aliadas ao ganho de durabilidade química, sugerem a presença de titânio na estrutura das cadeias, à semelhança da descrição feita por Alves e Aranha para vidros fosfatos contendo Nb_2O_5 [33,34]. Neste sentido, consideramos que a espectroscopia Raman pode contribuir para que sejam feitas atribuições mais seguras, devido à complementaridade com a técnica de infravermelho, bem como a predominância, na literatura, de grande quantidade de estudos, relativos a vidros fosfatos contendo titânio, envolvendo esta técnica.

4.1.3-Espectroscopia Raman

Complementando as informações obtidas pela espectroscopia infravermelho (seção 4.1), a espectroscopia Raman pode auxiliar a estabelecer qual o papel do titânio na estrutura. O espectro Raman do vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$ é mostrado na Figura 11. Na região de $1300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, observa-se um conjunto de bandas, do qual fazem parte: i) uma banda larga

e fraca, em 1166 cm^{-1} ; ii) uma banda também larga, porém mais forte, em 920 cm^{-1} , mostrando ombros em 1030 cm^{-1} e 982 cm^{-1} e iii) duas bandas, de intensidades médias, centradas em 754 cm^{-1} e 642 cm^{-1} .

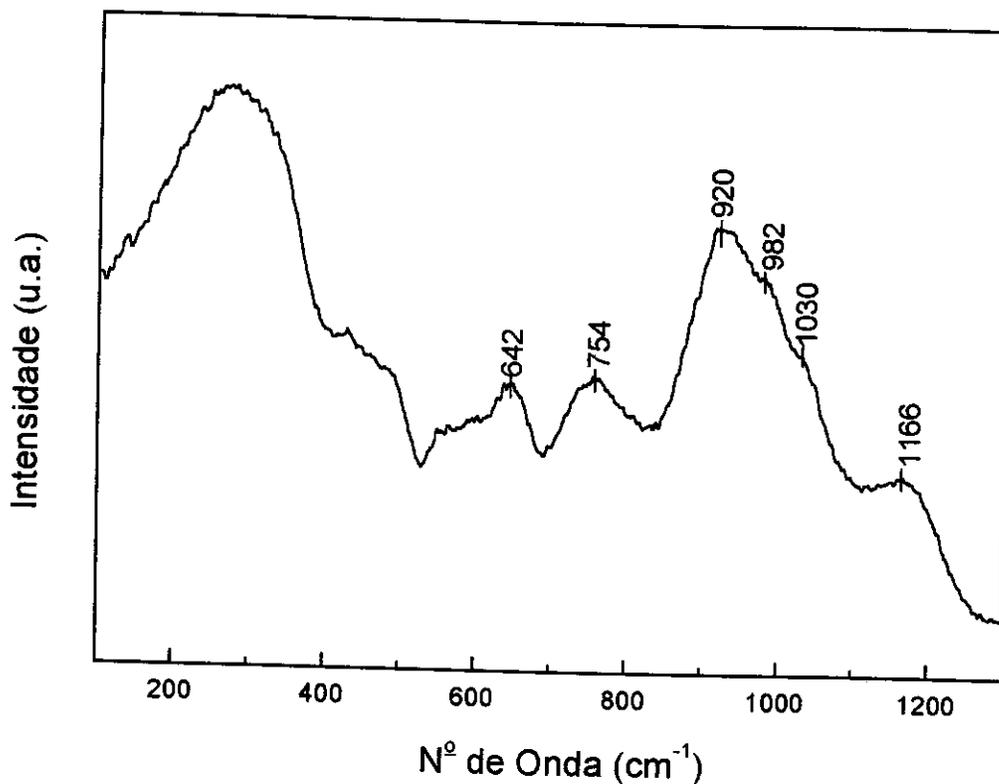


Figura 11- Espectro Raman do vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$

Para determinar o papel do TiO_2 , partimos da hipótese de que apenas o P_2O_5 esteja atuando como formador. Um exemplo de cadeias com predomínio de P-O-P foi descrito por Pemberton e col. [75], ao estudar os aspectos da modificação estrutural de vidros fosfatos contendo razões $R=[\text{CaO}]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ desde 1,20 até 1,75, chegando às mesmas conclusões apresentadas por Bertoluzza [73,74]. Pemberton identificou, ainda, estruturas formadas por cadeias lineares, do tipo metafosfato, evidenciadas por bandas finas, nas regiões de 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , respectivamente, atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações P-O-P. Além disso, ficou evidente a presença de grupamentos PO_2^- intracadeia, mediante a observação de bandas em 1175 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} , associadas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico, além das terminações das cadeias, PO_3^{2-} , atribuídas em 1050 cm^{-1} .

O espectro Raman do vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$, Figura 11, não é consistente com tal hipótese, aceita para sistemas binários ou ternários, contendo apenas óxidos de

metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Os espectros Raman destes sistemas com menor grau de complexidade (por exemplo, contendo apenas um formador e um modificador) têm, inclusive, perfis muito peculiares, como pode ser verificado nos referidos trabalhos [73-77]. O espectro mostrado na Figura 11 apresenta larguras de banda pronunciadas, bem como baixas resoluções, posições e razões de intensidades das bandas, que, comparados aos de Pemberton, sugerem que estamos frente a uma estrutura mais complexa.

O papel do óxido de titânio, na estrutura de vidros $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, foi estudado por Krimi e col., através de Espectroscopia Raman, enfocando aspectos de sua evolução estrutural, numa ampla faixa de concentração de TiO_2 [30]. O espectro típico de uma amostra desprovida de TiO_2 , como por exemplo $57\text{Na}_2\text{O} \cdot 43\text{P}_2\text{O}_5$, revela a predominância de cadeias metafosfato, com características semelhantes às descritas por Pemberton e col., já citadas. Por outro lado, no espectro de um vidro do tipo $46\text{Na}_2\text{O} \cdot 23\text{TiO}_2 \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$ (semelhante à composição preparada neste Tese) podem ser observadas bandas bastante largas em 1155 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 908 cm^{-1} , 733 cm^{-1} e 640 cm^{-1} . Confirmou-se a presença de grupos PO_2^- intracadeia, através da banda em 1155 cm^{-1} (estiramento simétrico) e de grupos PO_3^{2-} terminais, evidenciada pela banda em 1028 cm^{-1} . Abaixo de 1000 cm^{-1} , observa-se uma situação diferente, em relação às amostras que não continham o titânio. Embora as bandas a 908 cm^{-1} , 733 cm^{-1} e 640 cm^{-1} estejam nas regiões em que são esperadas as vibrações associadas às pontes P-O-P, a existência de duas bandas, em 733 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , sugere que pode existir um segundo tipo de grupamento formando cadeias, que pode ser composto por unidades titânio-oxigênio. Baseando-se em medidas de EXAFS, Krimi sugeriu que, em tais sistemas vítreos, existiriam entidades octaédricas TiO_6 , apresentando diversos graus de distorção, com estiramentos Ti-O em 740 cm^{-1} e 640 cm^{-1} e, conjuntamente, entidades piramidais TiO_5 , com estiramento Ti-O em 900 cm^{-1} .

Observa-se, no espectro mostrado na Figura 11, um perfil semelhante ao apresentado por Krimi, para amostras do tipo $46\text{Na}_2\text{O} \cdot 23\text{TiO}_2 \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$. A presença do titânio na estrutura das cadeias pode, de fato, levar ao surgimento de redes mistas formadas por pontes P-O-Ti e, dependendo da quantidade de titânio, de redes [Ti-O-Ti-O-Ti] [78]. Nas atribuições de Krimi, porém, chama a atenção a proposição de um deslocamento, de cerca de 200 cm^{-1} , das bandas Ti-O, em virtude da simples mudança no número de coordenação das entidades Ti-O_n . Fato semelhante fora constatado anteriormente por Sakka e col., estudando os espectros Raman de vidros $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ e $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ [79]. O referido estudo envolveu a investigação de relações existentes entre o número de oxigênios coordenados ao redor dos íons Ti^{4+} , o comprimento da ligação Ti-O e o número de onda, observado nos espectros. Foram obtidos por Sakka,

espectros de cristais, com estruturas cristalina e molecular bem determinadas, tais como Ba_2TiO_4 , Li_2TiO_3 , TiO_2 , os quais apresentam poliedros TiO_n ($4 \leq n \leq 6$), com distâncias Ti-O variando de 1.5 Å a 1.9 Å. Em tais sistemas, foram observadas as vibrações Ti-O nos seguintes números de onda: i) 600 cm^{-1} para octaedros TiO_6 (Ti-O = 1.92Å); ii) 750 cm^{-1} para octaedros com altos graus de distorção (diferenças de 0.3-0.6Å na distância de ligação, em relação aos octaedros não distorcidos); iii) 950 cm^{-1} para pirâmides de base quadrada TiO_5 (Ti-O = 1.57Å). No caso dos vidros $K_2O.TiO_2$ e $Cs_2O.TiO_2$, os espectros Raman, juntamente com estudos de distribuição radial, por espectroscopia de raios-X, mostraram a presença de poliedros semelhantes àqueles presentes nos referidos cristais.

Considerando todos os aspectos arrolados, propomos que, para o vidro aqui estudado, as bandas observadas em 1166 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, os estiramentos simétricos dos grupamentos PO_2^- e PO_3^{2-} . As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} podem estar relacionadas com a presença de poliedros contendo titânio e oxigênio, tanto em coordenação 6 (654 cm^{-1}), como em coordenação 5 (987 cm^{-1}), sem descartar, contudo, a existência de pontes P-O-P e/ou P-O-Ti (754 cm^{-1}). Embora Krimi atribua a banda em 750 cm^{-1} a octaedros TiO_6 distorcidos [30], a presença de absorções de grupos PO_2^- intracadeia, salvo melhor juízo, indica que as cadeias envolvem a participação de átomos de fósforo. Desta maneira, consideramos que a banda em 750 cm^{-1} , que é bastante larga, pode estar relacionada com pontes P-O-P e/ou P-O-Ti, existentes em certas regiões das cadeias. Sugerimos, portanto, a coexistência de poliedros titânio-oxigênio e unidades de fosfatos condensados nas cadeias do vidro, conferindo maior estabilidade frente à água, em comparação com vidros metafosfatos.

Finalmente, visando a confirmar a perturbação estrutural causada pela presença do TiO_2 , preparou-se uma composição contendo, em lugar deste último, porcentagens comparáveis de ZrO_2 , que não possui a propriedade de atuar como formador de rede, obtendo-se a seguinte composição: $4Li_2O.16ZrO_2.39CaO.43P_2O_5$. A Figura 12 mostra o espectro Raman obtido para tal sistema, no qual podemos observar uma banda estreita e bastante intensa em 1167 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento simétrico dos grupamentos PO_2^- intracadeia. Adicionalmente, podemos associar a banda em 701 cm^{-1} , ao estiramento simétrico das pontes P-O-P. A banda em 1262 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico dos grupamentos PO_2^- e, a banda em 1025 cm^{-1} , ao estiramento simétrico das terminações PO_3^{2-} .

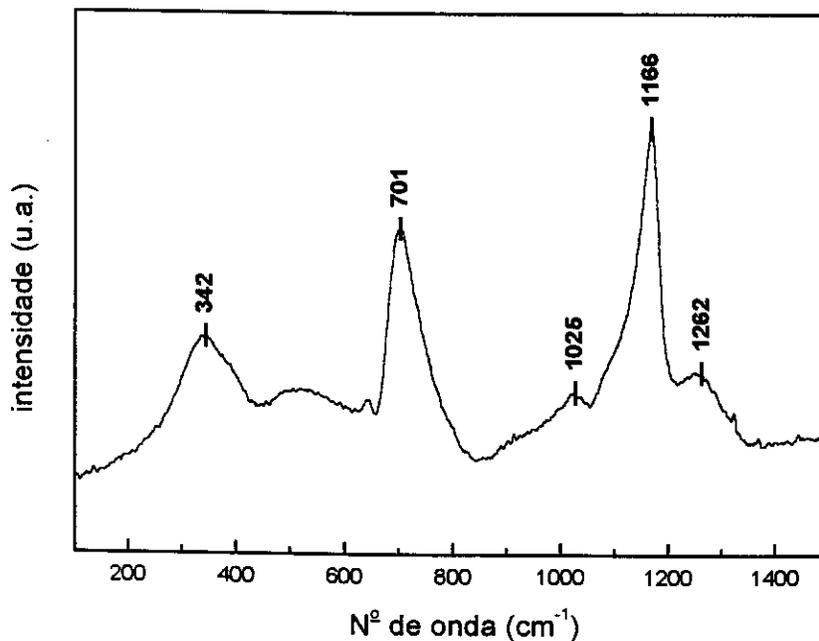


Figura 12: Espectro Raman do vidro $4\text{Li}_2\text{O}.16\text{ZrO}_2.39\text{CaO}.43\text{P}_2\text{O}_5$

Tal espectro apresenta um perfil típico de espectros de metafosfatos, mostrando que, quando o óxido do metal (IV) não participa, em grande extensão, da formação da estrutura das cadeias, o esqueleto metafosfato é predominante. Adicionalmente, vale destacar que o vidro contendo ZrO_2 apresenta um forte caráter higroscópico.

4.1.4- Análises térmicas

Os métodos de análise térmica, especialmente DTA, DSC, TGA e dilatométrica, são amplamente aplicados à caracterização das matérias-primas de fabricação de vidros, à caracterização dos materiais vítreos e ao estudo do processo de fusão [80,81]. Além de permitir obter informações úteis no estudo dos processos de transformação estrutural, fornecem, adicionalmente, dados termodinâmicos e dados relativos às temperaturas características. As referidas temperaturas características relacionam-se com os valores de viscosidade, nos quais têm lugar os fenômenos de relaxação estrutural, cristalização e fusão, importantes no comportamento de vidros [80]. Todavia, os valores de temperatura a que se tem acesso a partir de tais métodos dependem das condições experimentais, tais como taxa de aquecimento e, portanto, a interpretação e descrição dos resultados devem ser feitas cuidadosamente.

A Figura 13 mostra a curva de DTA para o vidro $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$, na qual observam-se as seguintes temperaturas características: $T_g=599^\circ\text{C}$, $T_c=706-734^\circ\text{C}$ e $T_f=825^\circ\text{C}$. Comparados com os dados de T_g descritos na literatura, situados entre 570°C a 590° [52-62], existem discrepâncias, que podem ser atribuídas às diferentes histórias térmicas das amostras. Observa-se, ainda, a presença de dois picos exotérmicos, na região de $650-770^\circ\text{C}$, atribuídos à possível cristalização de duas fases cristalinas distintas.

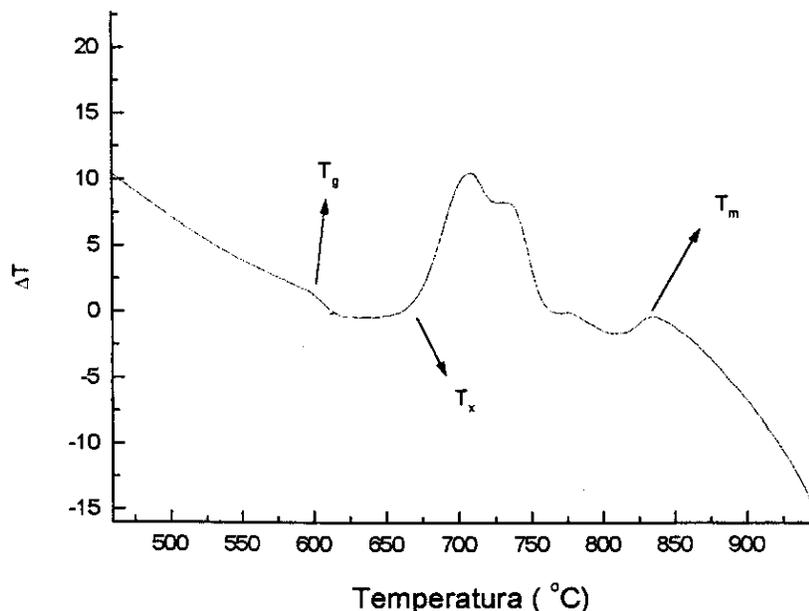


Figura 13: Curva de DTA do vidro $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$, obtida com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise dilatométrica permitiu medir o valor da T_g , além de calcular o coeficiente de expansão térmica [82]. Mediu-se, deste modo uma T_g de 590°C , que foi utilizada nos estudos de cristalização. O coeficiente de expansão térmica, obtido por meio destas curvas foi de $18,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, que está dentro do intervalo característico para vidros fosfatos com grandes quantidades de modificadores. Tais valores são comparáveis àqueles obtidos por Aranha e col., para vidros da família $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}$, os quais situaram-se na faixa de $11,9-23,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [33, 34]. A tendência do coeficiente de expansão térmica é aumentar, em função de quantidades crescentes de modificadores de rede, como efeito da quebra das cadeias, tornando a estrutura menos coesa.

4.2- Estudo cinético da cristalização do vidro $6\text{Li}_2\text{O}.24\text{TiO}_2.39\text{CaO}.31\text{P}_2\text{O}_5$

Empregando o método proposto por Kissinger [42] e modificado por Augis e Bennet [43], descritos na Introdução, elaborou-se um estudo, visando a melhor compreender o processo de cristalização do vidro estudado. A cinética de cristalização foi estudada mediante a obtenção de dados de DTA, utilizando-se diferentes taxas de aquecimento: 5, 6 e 7°C/min. Observou-se, nos três casos, a presença de dois picos de cristalização parcialmente sobrepostos, como mostra o traço azul na Figura 14. Considerando este aspecto, foi feita a deconvolução dos picos, como apresentado pelo traço vermelho, onde se vê claramente que os mesmos podem ser separados. Na Figura 15 são mostradas os resultados das deconvoluções dos picos 1 e 2, utilizando o *fitting* duplo gaussiano, considerando as três taxas de aquecimento utilizadas.

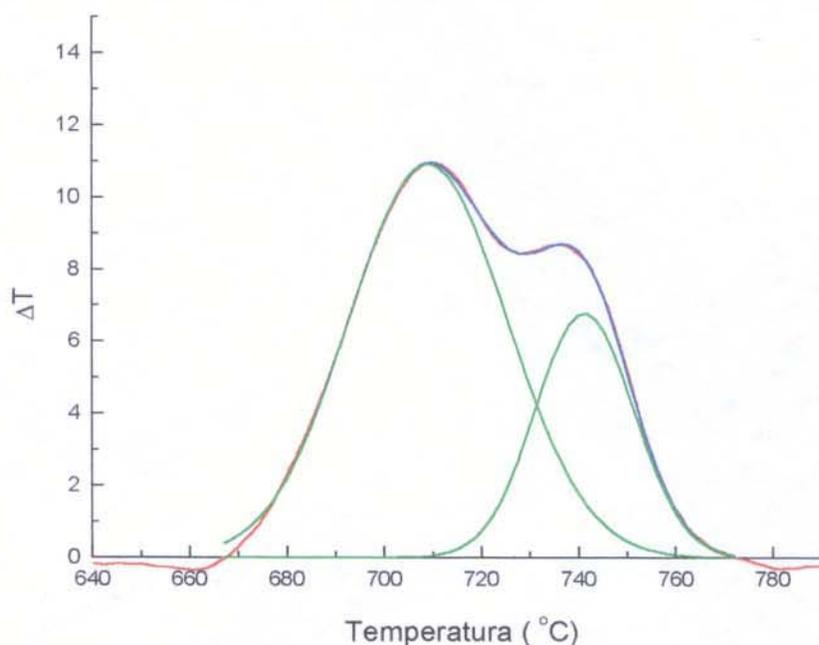


Figura 14: Resultado típico da deconvolução utilizando o *fitting* duplo gaussiano, utilizando, como exemplo, a curva obtida com 6°C/min. No gráfico, o traço azul representa a curva original, os traços verdes são as curvas gaussianas, determinadas na deconvolução, cuja sobreposição resulta no traço vermelho.

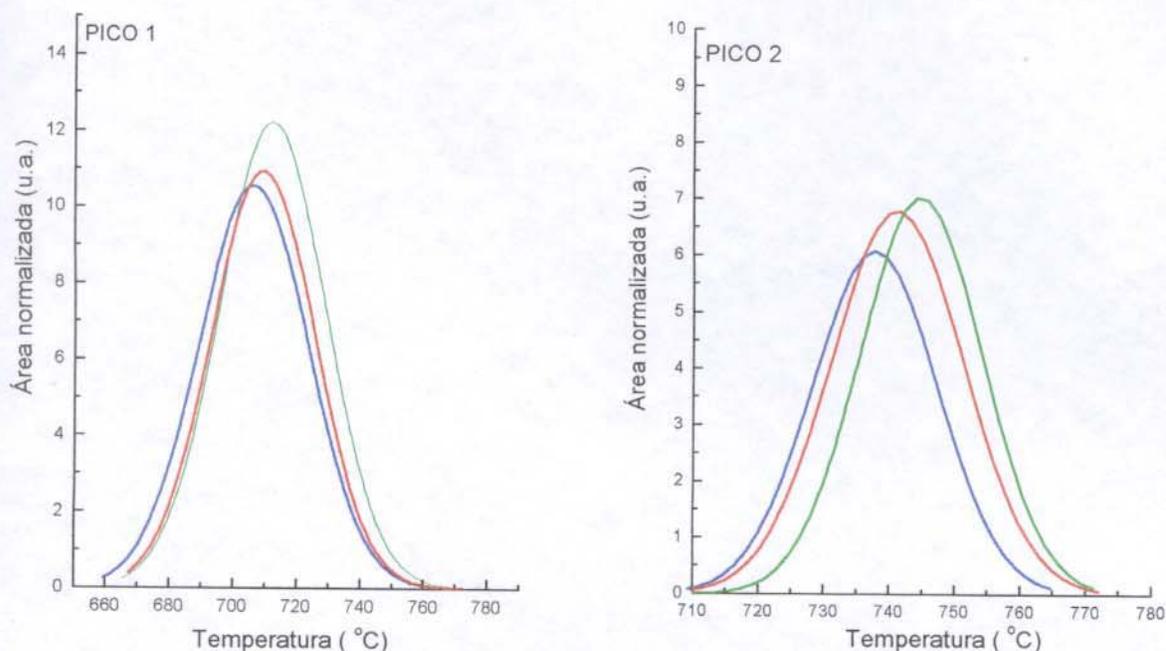


Figura 15: Deslocamentos dos picos de cristalização, em função da taxa de aquecimento, sendo traço azul: 5 °C/min, traço vermelho: 6 °C/min e traço verde: 7 °C/min.

Os procedimentos, que permitem ter acesso aos dados cinéticos, foram descritos por Poulain [83], Matecki [84] e Barbieri [85]. Considera-se, inicialmente, que as áreas sob os picos de cristalização relacionam-se com as frações de volume cristalizadas. A razão, portanto, entre a área do pico, truncado até uma determinada temperatura, e a área total sob o pico, é igual à fração de volume cristalizada, até a temperatura de truncamento. Para as curvas, obtidas com diferentes taxas de aquecimento, devem ser tomadas as mesmas temperaturas de truncamento, localizadas próximas aos máximos dos picos. A condição, segundo a qual as temperaturas de truncamento devem ser as mesmas, para as diferentes taxas de aquecimento, impõe-se, a fim de que o tratamento possa ser considerado como isotérmico. Recomenda-se, na realidade, o termo pseudo-isotérmico. Assim, podem ser obtidos os gráficos de Ozawa e de Kissinger (seção 1.4), para os cálculos do índice de Avrami e da energia de ativação. Nas Tabelas VA e VB, temos as frações calculadas, para os dois picos, pela razão entre as áreas parcial e total, e as temperaturas utilizadas para o truncamento das curvas.

TABELA VA: Frações cristalizadas X para o Pico 1

Temperatura (°C)	$\alpha^*=5$ °C/min	$\alpha=6$ °C/min	$\alpha=7$ °C/min
700	0.3650	0.3014	0.2393
705	0.4877	0.4029	0.3509
709	0.5707	0.5113	0.4331
712	0.6506	0.5760	0.4986
T máximo (T _p /K)	432.83	435.85	438.67

TABELA VB: Frações cristalizadas X para o Pico 2:

Temperatura (°C)	$\alpha=5$ °C/min	$\alpha=6$ °C/min	$\alpha=7$ °C/min
737	0.5027	0.3504	0.2042
741	0.6478	0.5205	0.3646
746	0.8259	0.6868	0.5521
750	0.9050	0.8228	0.7280
T máximo (T _p /K)	464.59	468.02	471.62

*: taxa de aquecimento utilizada na medida de DTA

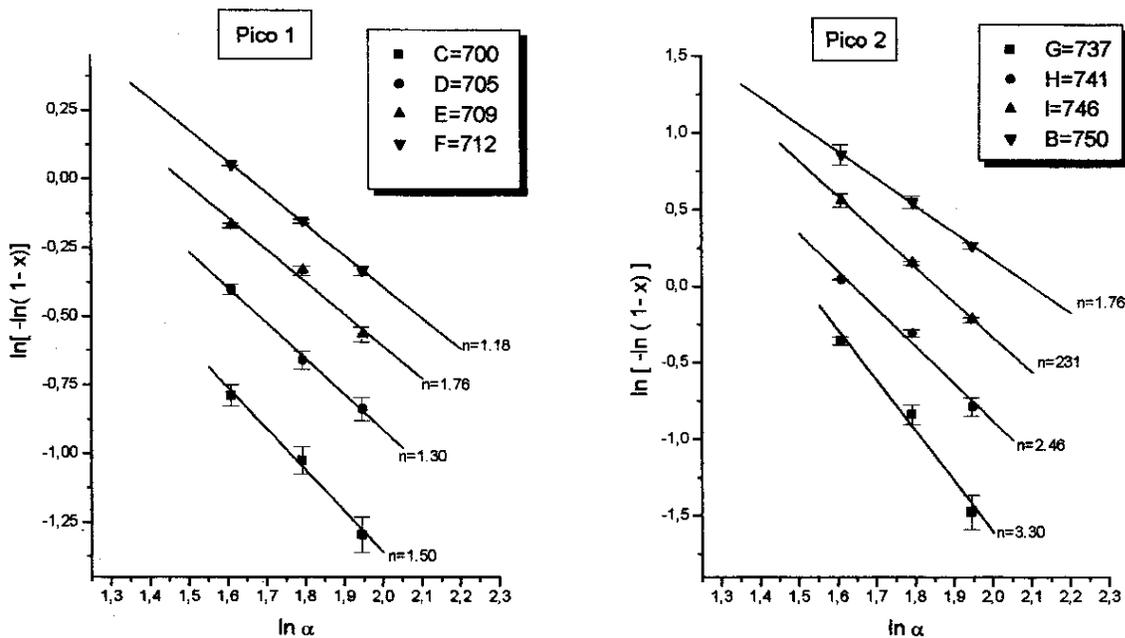


Figura 16: Gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln \alpha$ para os picos 1 e 2, mostrando os valores obtidos para os índices de Avrami.

Como já fôra comentado, o índice de Avrami relaciona-se com o mecanismo e a morfologia da cristalização, variando de 1 a 4, para processos controlados por interface, e de 0,5 a 2,5, para processos controlados por difusão. Entretanto, o uso da Tabela I só pode ser feito com segurança, conjuntamente com informações complementares, sobre o processo estudado. Para o sistema estudado, existem fortes indicações experimentais de que a separação de fase ocorre segundo um processo de decomposição espinoidal, como discutiremos abaixo.

O tipo de morfologia predominante, na decomposição espinoidal, é constituído por estruturas sinuosas e interconectadas. Todavia, outros processos, nos quais partículas independentes podem coalescer, também podem resultar em estruturas com grandes conectividades. A microestrutura resultante da decomposição espinoidal, entretanto, é única, no que se refere à uniformidade de tamanho e distribuição. Deve ser mencionado, ainda, que nos casos de coalescência, mesmo em seus estágios finais, geralmente observam-se algumas estruturas tipo pescoço [1]. As micrografias mostradas na Figura 28(b) (seção 4.2) revelam tais aspectos, característicos da decomposição espinoidal.

A evidência morfológica auxilia a interpretação do índice de Avrami, Figura 16(a) e 16(b), dado permitir-nos discriminar entre processos controlados por fatores interfaciais ou difusionais. Apesar disto, nota-se pela Tabela I, que, para processos controlados por interface, tais valores ocorrem, geralmente, entre 3 e 4. Tal fato sugere que os valores entre 1 e 2,5, obtidos nesta Tese, relacionam-se com processos controlados por difusão. Para o pico 1, obteve-se um índice de Avrami de $1,30 \pm 0,14$, Figura 16(a), que, segundo a Tabela I, pode estar associado com o alargamento de longos cilindros, ou seja microestruturas com formas cilíndricas com diâmetros crescentes. Para o pico 2, o valor resultante foi de $2,44 \pm 0,60$. Sugerimos, em virtude deste pico estar relacionado com a separação de uma segunda fase, uma interpretação alternativa. Pode-se cogitar que, neste caso, a presença dos núcleos da fase cristalina correspondente ao pico 1, induz um processo de nucleação heterogênea, com a segunda fase separando-se, ao longo da morfologia da fase pré-existente.

Perng, aplicando um método semelhante, no estudo da cristalização de um vidro $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$, verificou mudanças no mecanismo de cristalização, mediante adições progressivas de TiO_2 [87]. Seus resultados mostraram que, com a adição do TiO_2 , o mecanismo de cristalização muda de cristalização na superfície, controlada por interface, para cristalização em todo o volume, controlada por difusão. Tal efeito ilustra o papel do TiO_2 , como agente nucleador, para vidros fosfatos, sugerindo que o titânio participa da formação de fases cristalinas pouco "solúveis" no ambiente vítreo. As conclusões de Perng nos sugerem que, em nosso caso, a fase cristalina correspondente ao pico 1 trata-se de uma fase rica em titânio.

Para a determinação das energias de ativação de cristalização, utilizamos as equações 3 e 4, que originam os gráficos de Kissinger modificados por Augis e Bennet [43], mostrados nas Figuras 17(a) e (b). Para cada pico, calcularam-se, através de regressão linear, as inclinações dos gráficos, as quais foram multiplicadas pela constante dos gases, $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, fornecendo as energias de ativação, uma vez que tais inclinações são dadas por E/RT_p . Em seguida, calcularam-se as médias dos dois valores obtidos.

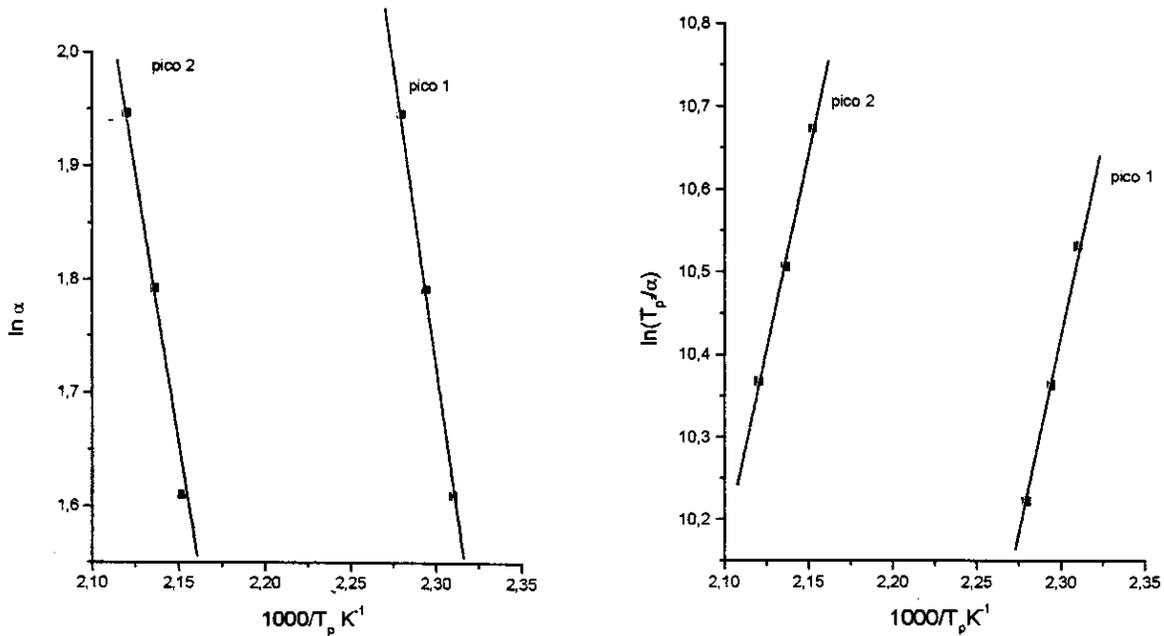


Figura 17: Curvas de Kissinger-Augis-Bennet para os dois picos $\{\ln \alpha \text{ vs. } 1000/T_p\}$ e $\{\ln (T_p^2/\alpha) \text{ vs. } 1000/T_p\}$ para o cálculo da energia de ativação, sendo, para cada pico: E_{a1} : inclinação da reta $\ln \alpha \text{ vs. } 1000/T_p$; E_{a2} : inclinação da reta $\ln (T_p^2/\alpha) \text{ vs. } 1000/T_p$
 E_a : média aritmética entre E_{a1} e E_{a2} .

TABELA VI: Energias de ativação para cristalização pelo método de Kissinger-Augis-Bennet

	<i>PICO 1</i>	<i>PICO 2</i>
E_{a1} (kJ/mol)	90,88	87,14
E_{a2} (kJ/mol)	83,64	79,36
E_a (kJ/mol)	87,26±5,12	83,25±5,5

As energias de ativação aparentes, mostradas na TABELA VI, são comparáveis às citadas por Branda para sistemas $\text{Na}_2\text{O.P}_2\text{O}_5$ [88]. No entanto, tais valores são pequenos, se comparados aos obtidos por Abe para vidros $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$, os quais foram da ordem de 110 kcal/mol (comparáveis às energias das ligações P-O-P) [45]. Abe aplicou uma metodologia baseada, na teoria de Johnson-Mehl-Avrami, porém suas observações foram feitas através de microscopia eletrônica, a altas temperaturas. O significado físico da energia de ativação, para a cristalização de um vidro, numa série de amostras de composições semelhantes normalmente, está associado à estabilidade quanto à devitrificação, possibilitando a definição de ajustes de composição.

4.3- Obtenção e caracterização das vitrocerâmicas

4.3.1 - Preparação das vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas foram preparadas através do tratamento térmico dos vidros, para separação das fases cristalinas. Com relação à cristalização, tratamentos em dois estágios, semelhantes aos aqui empregados, são possíveis apenas quando o sistema apresenta velocidades bem separadas de nucleação e crescimento [1]. Em nossos estudos preliminares, confirmamos tais condições, as quais também foram observadas por Abe, para sistemas semelhantes [51-62].

A presença de picos no difratograma de raios-X, mostrado na Figura 18(a), evidencia a formação, após o tratamento térmico, de fases cristalinas, a partir do vidro. Dados de difratometria, referentes a materiais semelhantes [51-62], e os dados contidos no JCPDS [89,90], possibilitaram identificar a presença de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como fases majoritárias, e TiO_2 em quantidades reduzidas, porém detectáveis. Dada a cautela necessária à atribuição das reflexões observadas nos difratogramas de raios-X de sistemas multifásicos,

sintetizamos a fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, segundo o método descrito por Aza e col. [95,96] e obtivemos seu difratograma de raios-X, mostrado na Figura 18(b). As reflexões mais intensas, observadas em $2\theta = 27,8^\circ$, 31° e $34,3^\circ$, correspondem às distâncias interplanares listadas no JCPDS [90], a saber: $3,21\text{\AA}$, $2,88\text{\AA}$ e $2,61\text{\AA}$. Podemos, através da comparação dos difratogramas na Figura 20 (a) e (b), verificar que as três reflexões mais intensas observadas em 18(b) coincidem com aquelas atribuídas, em 18(a), ao $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

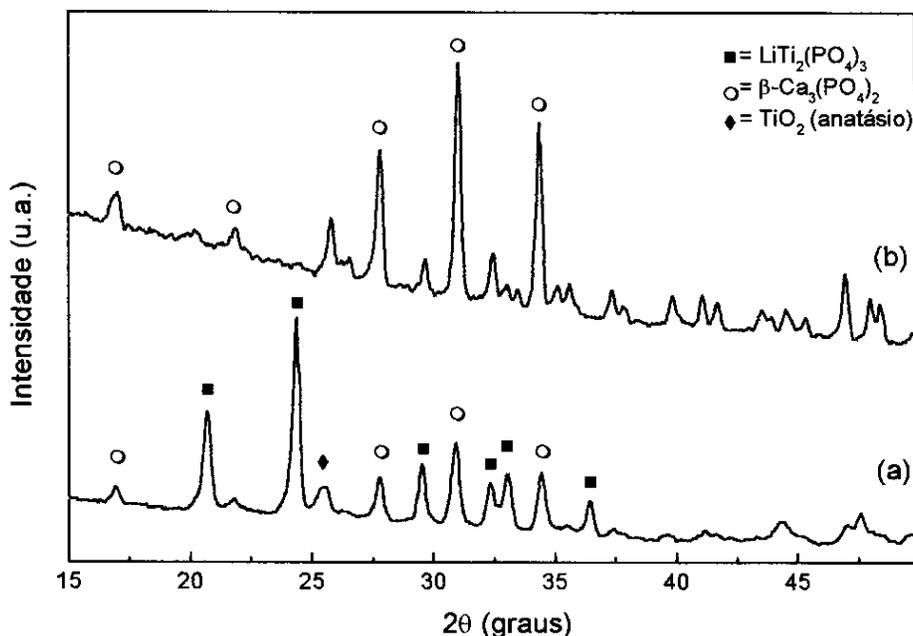


Figura 18: Difratogramas de raios-X sendo (a): vitrocerâmica resultante do tratamento térmico do vidro $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$; (b): amostra de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sintetizada para comparação.

A fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pertence a uma família de compostos, dos quais os mais estudados continham sódio, conhecidos como compostos tipo NASICON [91] ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} \cdot \text{Na}^+$ *Superionic Conductors*). A estrutura desta família de cristais compõe-se de tetraedros PO_4 , que compartilham os oxigênios de seus vértices com octaedros TiO_6 , como pode ser verificado na Figura 19. Cada octaedro divide seus vértices com seis tetraedros e, cada um destes, com quatro octaedros. Forma-se uma rede tridimensional, a qual apresenta cinco tipos de interstícios, por grupamento fórmula, pertencentes a três tipos distintos de simetria: M^1 (geometria octaédrica), ocupado pelo cátion M^1 ; M^3 (geometria prismática), praticamente

não ocupado e três M^2 (geometria octaédrica). Como existe mais de um sítio disponível para acomodar os cátions alcalinos, forma-se uma estrutura tridimensional de canais, que possibilita a condução iônica.

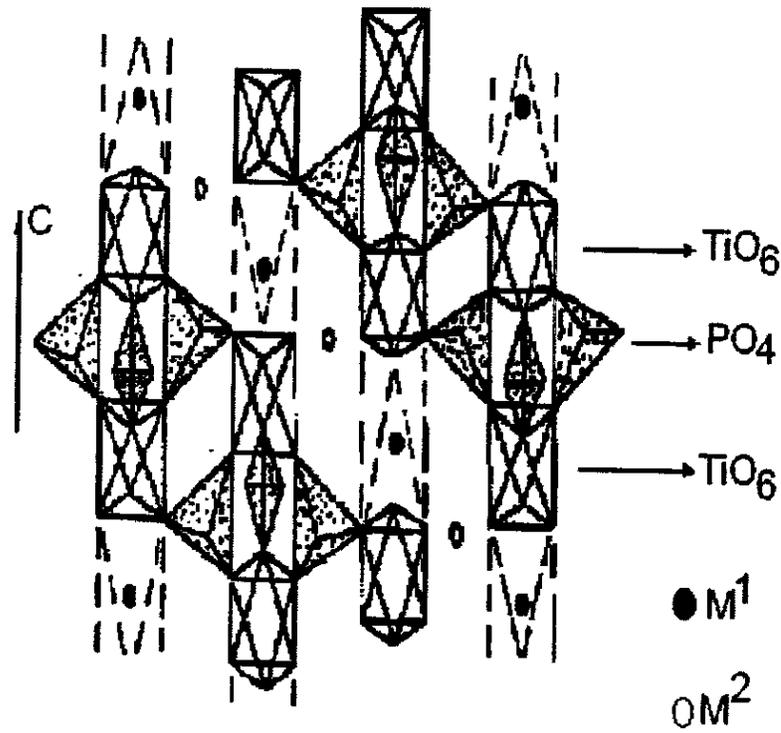
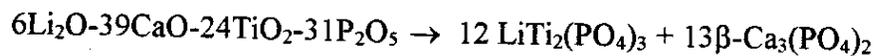
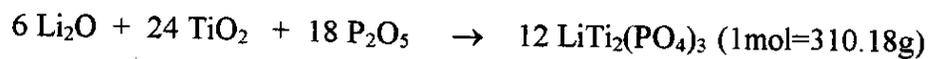
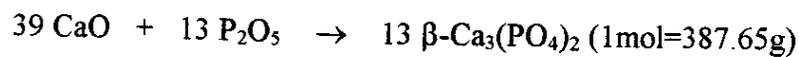


Figura 19: Esquema da estrutura das fases cristalinas genéricas do tipo NASICON, contendo, no caso, ZrO_6 , como exemplo de octaedros $M^{(IV)}O_6$.

Considerando-se as fases cristalinas majoritárias, ou seja, $LiTi_2(PO_4)_3$ e $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, as quantidades relativas dos componentes do vidro possuem uma estequiometria tal que, ao final do processo de cristalização, as referidas fases cristalinas formam-se na razão 12:13 ou 1:1,1:



A formação de poros nas cerâmicas dá-se mediante sua imersão em meio ácido, processo que leva à perda de massa, indicando um ataque do material, por parte do ácido. O

exame da Figura 20 revela que a fase, identificada como $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, é seletivamente lixiviada, fato que contrasta com a estabilidade química apresentada pelo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

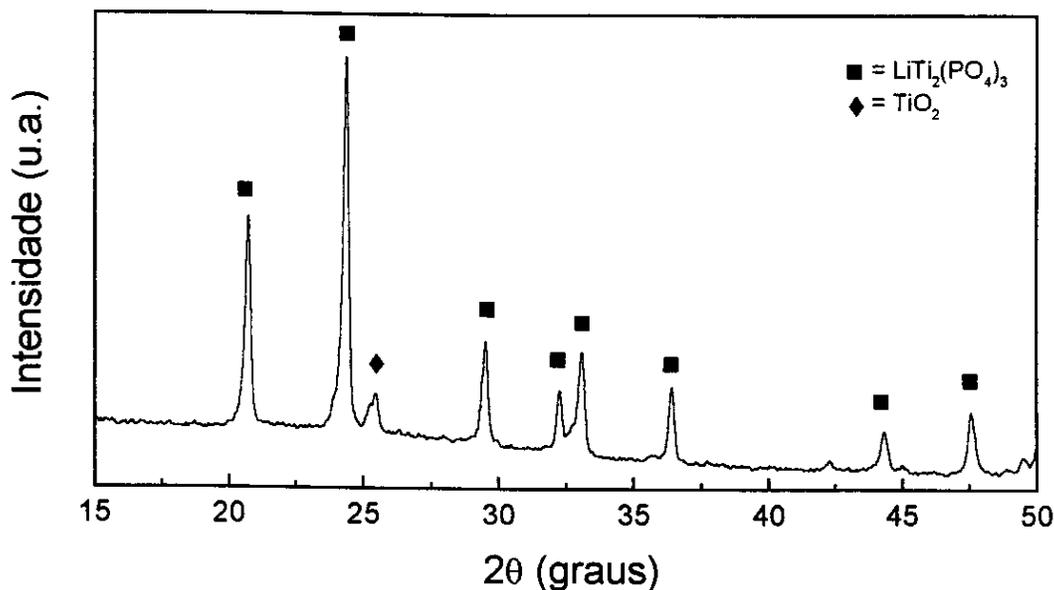


Figura 20: Difratograma de raios-X da vitrocerâmica após o tratamento com ácido.

A seletividade da lixiviação, bem como a morfologia consolidada da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, permitem a formação de corpos cerâmicos monolíticos, ao longo dos quais, os canais deixados em lugar do $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dão origem à estrutura porosa.

4.3.2- Estudos estruturais relativos à ordem a curtas distâncias (OCD)

As informações estruturais, obtidas através da difratometria de raios-X, foram complementadas através das espectroscopias Raman e RMN ^{31}P de sólidos.

4.3.2.1- Espectroscopia Raman

A Figura 21 mostra os espectros Raman para as diferentes etapas do processamento, desde o vidro até a cerâmica porosa. O espectro (a) corresponde ao vidro precursor; (b), ao vidro submetido ao tratamento de nucleação por 20h a 610°C; (c), à

cerâmica formada por tratamento de nucleação do vidro seguida de crescimento por 5h a 685 °C; (d), à cerâmica formada por tratamento de nucleação do vidro seguida de crescimento por 15h a 685 °C; (e), à cerâmica preparada por nucleação seguida de crescimento por 5h a 725°C e (f), a uma cerâmica lixiviada (porosa). Destacar-se-ão as características observadas, em cada região do espectro, pela comparação das amostras nos diversos estágios. Procurar-se-á relacionar os diferentes aspectos com as transformações estruturais, ocorridas no sistema.

Como colocado anteriormente, o espectro do vidro apresenta aspectos marcantes, tais como as larguras observadas, que o tornam bastante distinto daqueles típicos de amostras cristalinas. Observa-se, em 1200 cm^{-1} , uma banda, de fraca intensidade, a qual pode ser associada aos estiramentos O-P=O (PO_2 intracadeia) [72-77]. Decréscimos na intensidade de tal banda, ou mesmo seu desaparecimento, em espectros de vidros fosfatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, têm sido relacionados com diminuições do tamanho das cadeias, como efeito de alterações no caráter das ligações fósforo-oxigênio, causadas pela presença dos modificadores. Tal banda está presente nos espectros do vidro (a), do vidro nucleado (b) e nas duas cerâmicas que foram formadas em 685°C (c) e (d), com intensidade decrescente, o que evidencia a fragmentação das cadeias que formam o vidro, à medida em que ocorre a cristalização.

Observa-se, ainda, no espectro do vidro, na região de 1100 a 850 cm^{-1} , uma banda larga, associada aos estiramentos de ligações fósforo-oxigênio, dos diversos grupamentos constituintes do “esqueleto”. Tal banda ganha definição à medida que a estrutura se ordena, revelando que a rede vítrea dá lugar, gradualmente, aos arranjos ordenados típicos das fases cristalinas, identificadas pela difratometria de raios-X.

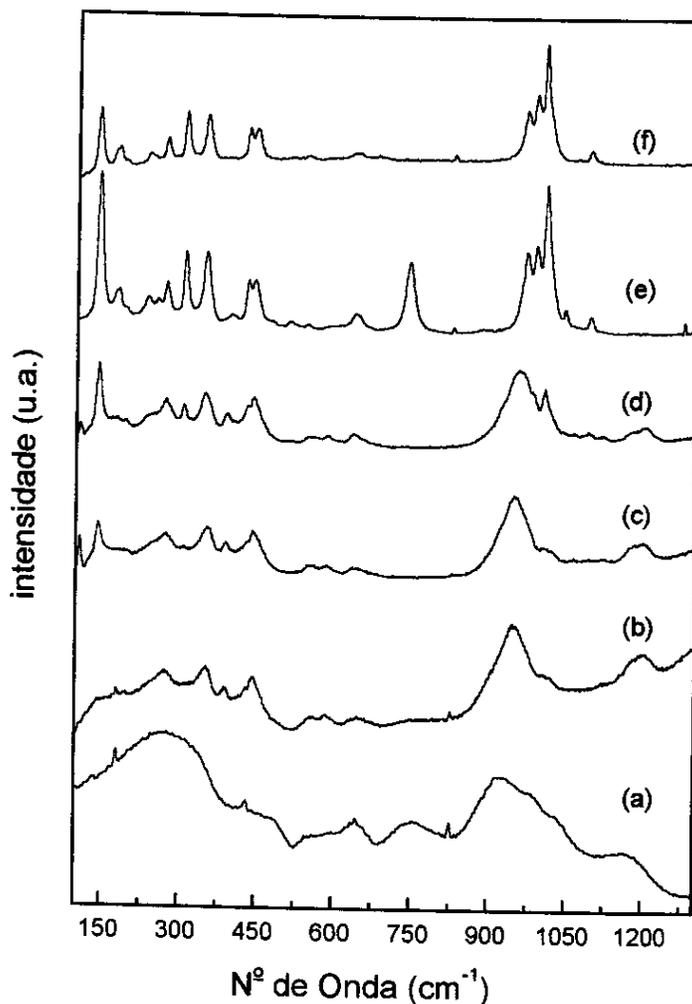


Figura 21: Espectros Raman do sistema $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{TiO}_2 \cdot 39\text{CaO} \cdot 31\text{P}_2\text{O}_5$, mostrando a evolução das amostras nos diferentes estágios de tratamento térmico e lixiviação.

O espectro do vidro mostra, em 740 cm^{-1} , uma banda atribuída ao estiramento das ligações em ponte, contendo fósforo-oxigênio e/ou titânio-oxigênio, responsável pela estrutura das cadeias. A intensidade desta banda diminui, no espectro do vidro nucleado (b), à medida que os átomos de titânio migram para dar início à formação das fases cristalinas, mostrando o rompimento das ligações titânio-oxigênio. Tal banda está presente, também, no espectro da cerâmica “pronta” (e), ou seja, quando o difratograma de raios-X mostrou a existência de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como fases majoritárias, além de uma pequena reflexão, referente à fase anatásio do TiO_2 . A princípio, como tal banda não é observada no espectro da amostra após a lixiviação (f), pensamos que pudesse ser atribuída à fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, que acreditávamos ser a única fase lixiviável. Todavia, tal fase, descrita como um ortofosfato, não apresenta bandas na região de 750 cm^{-1} , dado não apresentar pontes P-O-P, características de

fosfatos condensados [94-96]. Para confirmar este fato, sintetizamos o $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e obtivemos seu espectro Raman, mostrado na Figura 22(b). De fato, não existem bandas entre 700 cm^{-1} e 800 cm^{-1} e, adicionalmente, as duas bandas ao redor de 1000 cm^{-1} (22(b)) sobrepõem-se às do $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (22(c)), fato que dificulta a detecção da presença de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ no espectro 22(d). A outra fase majoritária, ou seja $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, não apresenta nenhuma banda no intervalo de 450 a 950 cm^{-1} , tal como descrito por Tarte e col. [92] e por Yong e col. [93]. A ausência de bandas nesta região, sugere que, para tal fase, as vibrações das pontes P-O-Ti, resultantes do compartilhamento dos oxigênios dos vértices por tetraedros PO_4 e octaedros TiO_6 das fases Nasicon, estão acopladas com outros modos vibracionais.

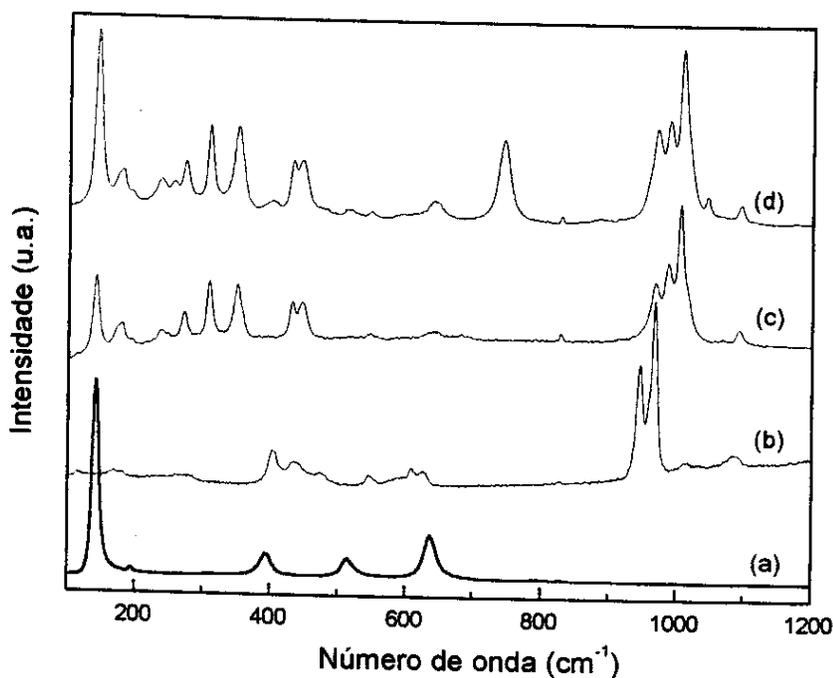


Figura 22: Espectros Raman, de 100cm^{-1} a 1200cm^{-1} , do TiO_2 anatásio (a); da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (B); das cerâmicas, após (c) e antes da lixiviação (d).

A Figura 22 mostra, em (a), o espectro do TiO_2 (anatásio). Em (b), observa-se o espectro do $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sintetizado para comparação e, em (c), o espectro da cerâmica após a lixiviação, típico de uma mistura de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [92,93] e TiO_2 (anatásio), sugerindo que o esqueleto da cerâmica porosa contém somente estas duas fases. Caso a cerâmica, antes da lixiviação, fosse constituída apenas por $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e TiO_2 , como mostraram os difratogramas de raios-X, seu espectro, em (d), seria, numa boa aproximação, uma

sobreposição de (a), (b) e (c). Todavia, tal hipótese não é confirmada pelo espectro (d), referente à cerâmica antes da lixiviação, devido à presença da banda em 740 cm^{-1} . Bandas nesta região foram observadas por Bamberger [78], para uma série de titanilfosfatos de sódio, do tipo $\text{Na}_4(\text{TiO})(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Na}(\text{TiO})\text{PO}_4$. Os espectros Raman de tais fases apresentaram bandas extremamente intensas em 687 cm^{-1} e 745 cm^{-1} , além de outras próximas de 1000 cm^{-1} , com intensidades menores que 1/10 daquelas em 687 cm^{-1} e 745 cm^{-1} . Adicionalmente, o espectro Raman do $\text{Na}(\text{TiO})\text{PO}_4$, contendo 10% de TiO_2 anatásio como impureza, apresentava, além da banda em 745 cm^{-1} , outra, de intensidade comparável, em 143 cm^{-1} , atribuída ao TiO_2 . Considerando-se que, no espectro da Figura 22(d), observa-se a banda em 742 cm^{-1} , que não é do $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e, em princípio, não pode ser do $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sugerimos estarmos frente a um componente adicional: uma fase do tipo $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$, não detectada pelo difratograma de raios-X. Embora o difratograma de raios-X tenha mostrado apenas a presença de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e TiO_2 , não nos parece improvável a formação de tal fase. Sobretudo, se compararmos as intensidades relativas da banda em 745 cm^{-1} , atribuída, por Bamberger, ao $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$ [78], com as intensidades das bandas na região de 1000 cm^{-1} , podemos supor que as partículas do referido componente adicional não apresentam dimensões suficientes para serem detectadas pela difratometria de raios-X. Uma segunda hipótese seria que a fase adicional estivesse presente com uma baixa cristalinidade. Por fim, a banda em 745 cm^{-1} desaparece com a lixiviação, seja porque tal fase é solúvel em ácido, seja porque suas partículas possuem uma morfologia pouco interconectada, encontrando-se embebidas na fase solúvel, sendo, portanto, removidas quando do processo de lixiviação.

Na região de $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ aparecem os modos externos [92], translações e librações, as quais, em geral, só podem ser atribuídas através de um tratamento completo de fator grupo, o que não é objeto desta Tese. É importante destacar que, nesta região espectral, pode ser observado um grande número de bandas de combinação de tais modos, que se misturam às próprias transições fundamentais, dificultando as atribuições. Todavia, verificamos que uma banda intensa, situada em 142 cm^{-1} , apresenta uma redução em sua intensidade, após a lixiviação. Comparando-se com o espectro 22(a), do TiO_2 anatásio comercial, tal banda pode ser atribuída à presença de TiO_2 e, a redução em sua intensidade, pode ser creditada à remoção de partículas de TiO_2 dispersas na fase solúvel. A remoção parcial sugere que a fase TiO_2 apresenta uma morfologia de partículas isoladas, distribuídas ao longo das demais fases presentes.

4.3.2.2- Espectroscopia de RMN ^{31}P de sólidos

As interpretações dos deslocamentos químicos dos núcleos de ^{31}P fazem uso, geralmente, da Teoria dos Sítios Q^n , sendo que para isto existem correlações entre faixas de deslocamentos químicos e a predominância de um determinado tipo de sítio [20]. O conceito de sítios Q^n , primeiramente proposto por Kordes [19], baseia-se no fato de que a quantidade de oxigênios não compartilhados, simultaneamente por dois átomos de P (*nonbridging*), Figura 23, segue o aumento da quantidade de íons alcalinos adicionados, causando a desproteção do núcleo de fósforo. Se considerarmos que nos vidros, assim como nos cristais, a ordem à curta distância (OCD) é preservada, teremos grupamentos PO_4 interconectados, compartilhando os oxigênios do vértices (em pleno acordo com o modelo de Zachariasen [9]). A introdução de íons alcalinos resulta na quebra das cadeias, aumentando a quantidade de grupamentos terminais ligados, aos íons alcalinos. Baseada nestas considerações, a teoria classifica o tipo de grupamento contendo fósforo, de acordo com a quantidade de oxigênios em ponte, ou seja:

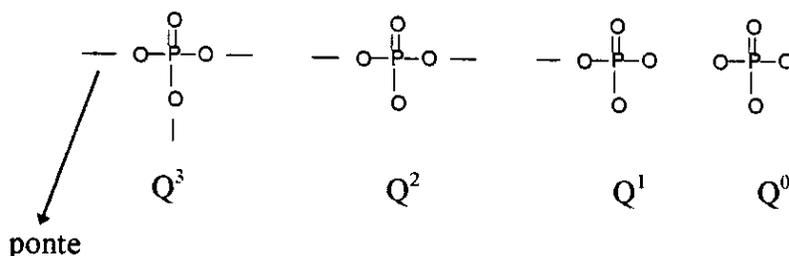


Figura 23: Representação dos sítios Q^n , segundo Martin [20].

A Figura 24 mostra os espectros de RMN ^{31}P , obtidos pela técnica de rotação no ângulo mágico, de amostras do vidro e das cerâmicas, em diferentes estágios da cristalização e da lixiviação.

O espectro do vidro, Figura 24(a), possui um sinal isotrópico bastante largo, centrado em $-7,73$ ppm (sítio Q^1), cujo deslocamento químico é consistente com a presença de grande quantidade de modificadores, e a largura revela o desordenamento estrutural típico de sistemas vítreos. Tal efeito têm sido explicado, considerando-se que, para materiais cristalinos, a rotação no ângulo mágico faz com que os campos locais se anulem, devido à sua dependência angular, o que não ocorre para materiais vítreos, caracterizados por estruturas

fortemente desordenadas. O espectro do vidro apresenta *side bands*, simétricas em relação ao sinal em $-7,73$ ppm, devido ao efeito da anisotropia de deslocamento químico, difícil de ser minimizado para este tipo de amostra, mesmo utilizando-se técnicas de alta resolução.

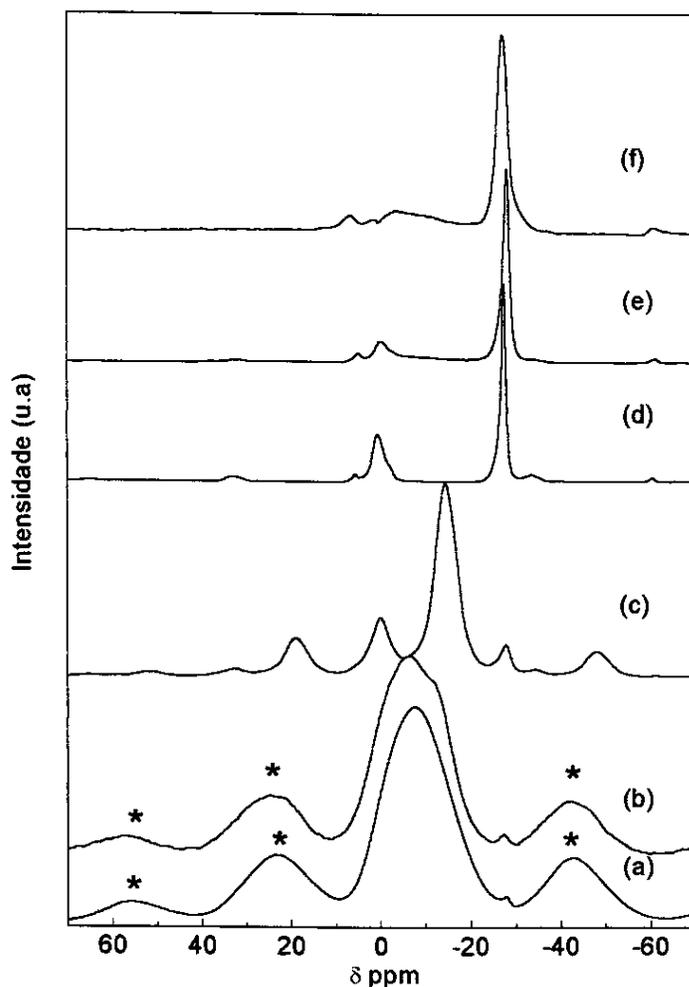


Figura 24: Espectros de MAS RMN ^{31}P , onde (a): vidro, (b): vidro nucleado, (c): amostra parcialmente cristalizada, (d): amostra totalmente cristalizada, (e): amostra lixiviada por 24h e (f): amostra lixiviada por 1 semana.

À medida que o vidro foi submetido ao tratamento térmico para nucleação, o deslocamento químico não se alterou, tampouco as bandas laterais desapareceram. Entretanto, um sinal fraco em $-27,9$ ppm, observado no espectro do vidro, cujo difratograma de raios-X não evidenciava nenhum sinal de cristalização, apresentou, no espectro do vidro nucleado, um aumento em sua intensidade relativa. De acordo com os deslocamentos químicos dos núcleos ^{31}P , descritos para materiais cristalinos com estrutura do tipo Nasicon [97], é possível atribuir

o sinal em -27,9 ppm aos núcleos de fósforo presentes nesta fase. Isto equivale dizer que, mesmo num material que se mostra não cristalino, segundo a técnica de difratometria de raios-X, existem regiões que manifestam algum ordenamento estrutural. Este tipo de resultado ilustra a complementaridade existente entre técnicas de longa e curta distância: a difratometria de raios-X sondando o grau de ordenamento do material como um todo, enquanto a ressonância revelando o ambiente próximo dos núcleos atômicos de fósforo.

No espectro (c), a principal característica é a existência de um sinal largo em -14 ppm, que apresenta *side bands*, devido, provavelmente, à presença de uma fase não-cristalina. Este valor de deslocamento químico permite relacionar tal vizinhança de fósforo com aqueles presentes em sítios Q^2 , sugerindo que a referida fase vítrea é mais pobre em cátions modificadores do que a original. Esta proposição encontra sustentação no fato de que podem ter ocorrido modificações na estrutura da fase amorfa, à medida que grande parte dos cátions difundiu para formar as fases cristalinas. Para as amostras cristalinas, espectros 24 (d), (e) e (f), observam-se sinais bastante finos, que revelam a presença de fósforo em dois ambientes distintos. Sugere-se que os sinais, observados na região de -28 ppm, referem-se aos núcleos ^{31}P , presentes na fase $LiTi_2(PO_4)_3$ em sítios Q^3 (todos os oxigênios em ponte com os átomos de titânio). Os sinais na região próxima de 0,3 ppm revelam, por sua vez, os núcleos de fósforo da fase $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ (sítios Q^0 , comuns aos ortofosfatos) [98]. A intensidade relativa dos sinais em 0,3 ppm diminui à medida que ocorre a remoção da fase $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, o que é consistente com a atribuição sugerida. Vale notar que, mesmo em amostras submetidas a tempos bastante longos de lixiviação, os sinais dos núcleos de fósforo da fase $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ nunca desaparecem por completo, provavelmente por pertencerem a regiões no sólido em que a separação de fases gerou partículas com baixa interconectividade, inacessíveis à solução ácida.

Destacamos, ainda, que a definição de vitrocerâmica, comumente utilizada, refere-se a materiais cristalinos, obtidos pela cristalização controlada de vidros, independente da presença de frações remanescentes de material não-cristalino [1-3]. Os espectros mostrados para as cerâmicas revelam que: praticamente não existem núcleos de fósforo em ambientes que não sejam os das fases cristalinas identificadas, o que leva a fortes indícios de que não haja fase vítrea residual.

4.4- Estudos de propriedades de sólido estendido (*bulk*) das vitrocerâmicas

Três aspectos importantes do sistema foram estudados, visando à obtenção de informações a respeito dos processos de formação das fases cristalinas e dos poros, a saber: i) efeito das variáveis do tratamento térmico sobre as fases cristalinas e poros; ii) evolução do processo de lixiviação; iii) morfologia do sistema quando de sua evolução de vidro a vitrocerâmica porosa.

4.4.1- Efeito das condições de cristalização através de Planejamento Fatorial Fracionário (PFF)

O conjunto de experimentos, que permitiu estudar o efeito das condições de cristalização sobre o comportamento dos poros, foi discutido no item 3.3. Dentre os diferentes métodos quimiométricos disponíveis, optou-se pelo Planejamento Fatorial Fracionário, estudando-se quatro variáveis (fatores), cada qual em dois diferentes valores (níveis) [70,99]. Um planejamento experimental deste tipo prevê a realização de 2^{4-1} ensaios, ou seja, 8 combinações de níveis e permite, geralmente, avaliar o efeito de cada variável sobre uma resposta medida. A realização de tal estudo buscou apontar as perspectivas de obtenção de relações – qualitativas e, se possível, quantitativas – entre variáveis utilizadas no tratamento térmico e respostas medidas, tais como: identidade das fases formadas e diâmetro dos poros.

As variáveis em questão foram selecionadas, levando-se em conta o processo de formação dos poros no interior do material. Sabe-se que tais poros resultam da dissolução de uma fase cristalina, o $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e que, portanto, seu tamanho teria uma dependência com o tamanho dos cristais. A formação dos cristais ocorre durante as etapas de nucleação e crescimento, às quais os vidros são submetidos, ambas importantes para a composição e distribuição homogênea das fases. Supondo-se que, na etapa de lixiviação, a fase solúvel seja completamente removida, permanecendo intactas as demais, o controle

do tamanho dos poros deve, a princípio, envolver somente as variáveis do tratamento térmico.

No que diz respeito aos tempos utilizados nos ensaios, fez-se necessário realizar algumas experiências prévias, para conhecimento do sistema. Verificou-se que, tanto a utilização de tempos de nucleação inferiores a 10 h, como de tempos de cristalização superiores as 20 h, resultaram em amostras frágeis que se fragmentaram, durante tratamento com ácido. O intervalo de temperaturas a ser estudado dependeu, antes de mais nada, da T_g , definindo o limite inferior como T_g+20 °C. O limite superior foi estabelecido em temperaturas superiores ao máximo dos picos de cristalização das curvas de DTA. Procedendo-se desta maneira, foi possível buscar, experimentalmente, condições “ótimas” para o processo de cristalização do vidro.

De maneira alternativa, a busca das condições favoráveis poderia ter sido efetuada mediante a utilização de métodos de cálculo. Tais métodos permitiriam calcular as velocidades máximas de nucleação e crescimento, e fazem uso de modelos mecanísticos [38-40]. A utilização da Quimiometria contorna a necessidade destes cálculos, uma vez que relaciona-se com os dados experimentais.

4.4.1.1- Formação das fases cristalinas: Difractometria de Raios-X e Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos neste estudo, através da difratometria de raios-X, Figura 25, mostraram que ocorrem mudanças na composição das fases presentes, em função dos diferentes tratamentos efetuados. No difratograma referente ao ensaio (6), observam-se reflexões bem definidas, tanto da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, como da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Pode-se observar, ainda, comparando-se o difratograma do ensaio (6) com aqueles dos ensaios (2), (3), (4), (7) e (8), um número superior de picos do $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ para o ensaio (6), localizadas nos seguintes valores de 2θ de 28°, 31° e 34.5°.

Os difratogramas das amostras resultantes dos ensaios (2), (3), (4), (7) e (8) são semelhantes entre si, apresentando reflexões referentes à fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e apenas duas

reflexões da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, respectivamente, em $2\theta=31^\circ$ e 34.5° . Apresentam, no intervalo entre $2\theta = 25^\circ - 28^\circ$, uma série de reflexões fracas e com baixa resolução, que sugerem que a fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, nas referidas amostras, apresenta um grau de ordenamento inferior àquele verificado para a amostra do ensaio (6). A combinação de fatores, utilizados no ensaio (6), parece representar uma condição favorável, quanto à composição das fases. Em contrapartida, nos difratogramas dos ensaios (1) e (5), verificamos a ausência das reflexões do $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. As reflexões observadas para tais ensaios, embora configurem um perfil de intensidades semelhante ao da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, encontram-se deslocadas (10-15 %) em 2θ . Os ensaios (1) e (5) são caracterizados por temperaturas de crescimento (T_C) de 685°C , inferiores aos demais, os quais envolveram valores de 725°C , 735°C e 775°C (Tabela IV). Sabe-se que o cálcio pode fazer parte de fases Nasicon do tipo $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ e que as reflexões devidas a esta fase apresentam-se em valores de 2θ menores [53]. Isto pode ser um indício de que misturas de fases Nasicon do tipo $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ e $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ nucleiam mais rapidamente e que, a temperaturas mais altas de tratamento, forma-se a fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como resultado do desproporcionamento destas. Como mencionado na discussão do espectro Raman do vidro, a estrutura deste último apresenta arranjos do tipo pontes P-O-Ti. Estes fragmentos poderiam, em princípio, ser os "precursores" de fases cristalinas que contivessem tais arranjos. As fases do tipo Nasicon possuem tetraedros PO_4 , conectados a octaedros TiO_6 , através de pontes P-O-Ti nos vértices tendo, por conseguinte, sua formação favorecida. Por outro lado, a formação de um ortofosfato, como o $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, requer a quebra das ligações em ponte P-O-P e P-O-Ti das cadeias do vidro, ou mesmo das cadeias Nasicon. Assim, parece razoável admitir que sua formação ocorra em temperaturas mais elevadas. Uma situação análoga foi observada por Abe, ao estudar a cristalização de vidros $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$, cuja energia de ativação mostrou uma clara dependência com o tipo de arranjo presente no vidro, sendo da ordem do valor da energia das ligações a serem rompidas para a formação das fases cristalinas [51].

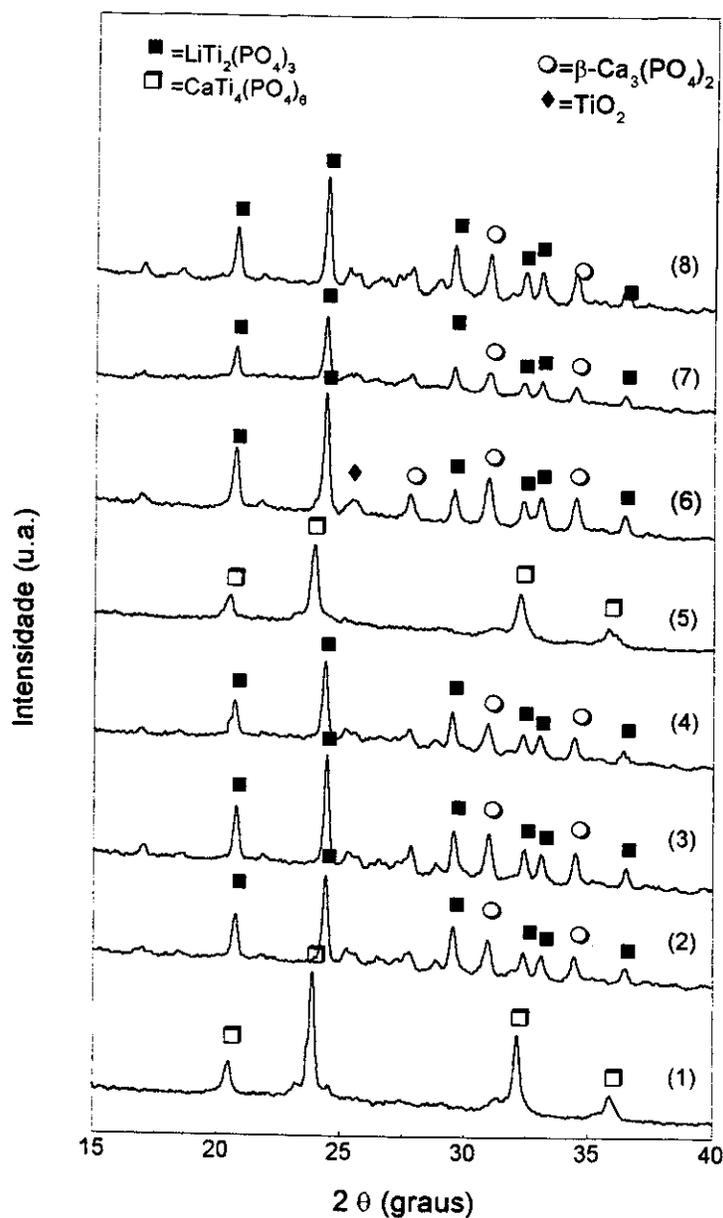


Figura 25: Difratogramas de raios-X das amostras estudadas no Planejamento Fatorial Fracionário. Os números que aparecem, entre parênteses, correspondem aos diferentes ensaios. Para as condições utilizadas no tratamento térmico, vide TABELA IV.

Além das observações acima, vale destacar que, para algumas das reflexões observadas, tais como aquelas em $2\theta = 29,3^\circ$ e $2\theta = 31^\circ$, ocorrem variações nas razões das intensidades, em difratogramas de diferentes ensaios. Creditamos este fato a problemas de

textura (orientação das fases cristalinas durante a amostragem efetuada para obtenção das medidas de difratometria), os quais são inerentes à própria técnica. Tentativas de interpretação das inversões observadas para as intensidades relativas, em função de variações nas quantidades das fases presentes, envolveriam grande margem de incerteza. Neste sentido, a espectroscopia Raman propicia uma maneira de contornar tais dificuldades, dada a menor relevância dos efeitos texturais. A Figura 26 mostra a série de espectros Raman das amostras do Planejamento Fatorial.

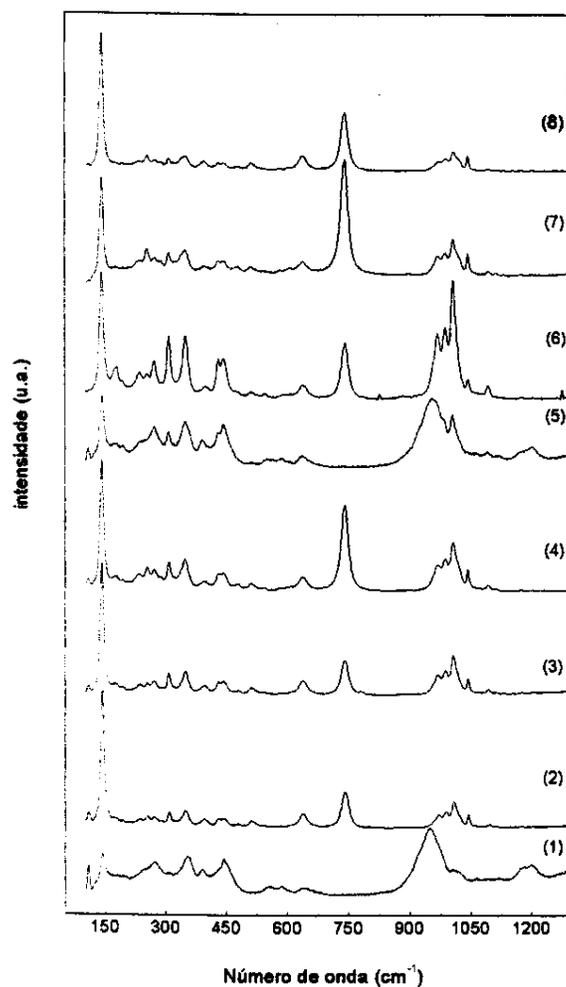


Figura 26: Espectros Raman das amostras estudadas no Planejamento Fatorial Fracionário. Os números que aparecem, entre parênteses, correspondem aos diferentes ensaios. Para as condições utilizadas no tratamento térmico, vide TABELA IV.

Nos espectros Raman daquelas amostras, cujos difratogramas de raios-X da Figura 25, mostraram, majoritariamente, a presença das fases cristalinas $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, observamos, na região de 1000 cm^{-1} , as bandas relativas aos estiramentos P-O. Em 744 cm^{-1} , observamos a banda atribuída à fase adicional do tipo $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$, não detectada pela difratometria de raios-X (seção 4.3.2.1) e, em 142 cm^{-1} , a banda atribuída ao TiO_2 (anatásio). A comparação do referido conjunto de bandas, ou seja, daquelas ao redor de 1000 cm^{-1} , com aquelas em 744 cm^{-1} e 142 cm^{-1} , nos espectros das amostras dos diferentes ensaios, pode fornecer informações adicionais quanto às fases cristalinas, formadas durante os diferentes tratamentos térmicos. Como mencionado na seção 4.3.2.1, a fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ apresenta bandas, no espectro Raman, que se sobrepõe às da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, dificultando sua detecção por esta técnica. Tal fase revela, por outro lado, sua presença através dos difratogramas de raios-X. No tocante à fase $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$, a difratometria de raios-X não mostra claramente sua presença, a qual fica evidente apenas no espectro Raman, o mesmo ocorrendo com o TiO_2 , que mostra apenas uma reflexão fraca nos difratogramas, fato que é compensado pela presença da banda intensa em 142 cm^{-1} , nos espectros Raman. É possível, portanto, obter informações complementares a partir dos espectros Raman, as quais não ficaram evidentes nos difratogramas de raios-X.

Examinando a série de espectros Raman mostrados na Figura 26, podemos comparar as variações nas quantidades relativas das fases $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$ e TiO_2 nas diferentes amostras. Comparamos apenas as **variações** nas quantidades relativas, uma vez que não podemos sequer estimar tais quantidades relativas, a partir das intensidades observadas. Para uma melhor visualização, tomamos a banda em 1007 cm^{-1} como referência, por ser atribuída à fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, que constitui o esqueleto das vitrocerâmicas, e calculamos as razões entre as intensidades das bandas em 142 cm^{-1} e 744 cm^{-1} em relação à intensidade da referida banda em 1007 cm^{-1} . Assim, construímos o gráfico mostrado na Figura 27, que mostra a variação das intensidades relativas das bandas em 142 cm^{-1} e 744 cm^{-1} , em relação à banda em 1007 cm^{-1} . Podemos observar neste gráfico, por exemplo, que as amostras 2 e 8 apresentaram, em comparação com as demais, as quantidades mais elevadas de TiO_2 , em relação à quantidade de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, que é a principal fase restante, após a lixiviação. Tal comparação torna-se importante, à

medida que aponta possibilidades de controle da composição química das vitrocerâmicas, em função dos tratamentos térmicos.

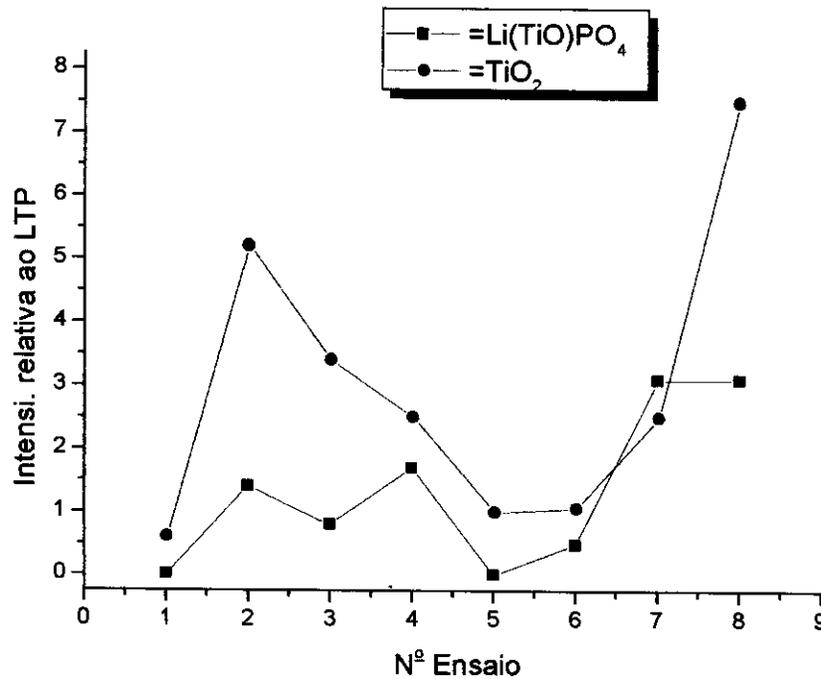


Figura 27: Gráfico representativo da variação nas intensidades relativas das bandas em 744 cm^{-1} (atribuída a Li(TiO)PO_4) e 142 cm^{-1} (atribuída a TiO_2), em relação à banda em 1007 cm^{-1} (atribuída a $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, chamada de LTP).

4.4.1.2- Características dos poros: Porosimetria de Hg

Os resultados da porosimetria de Hg mostraram que os diâmetros médios dos poros variaram dentro do intervalo de 16 nm- 90 nm, Tabela VII. Valores semelhantes são descritos na literatura, para sistemas com proporções comparáveis de modificadores do vidro precursor [52-62]. Porém, nos referidos trabalhos, utilizaram-se tratamentos térmicos de [20+12 h] e até [48+24 h]. Isto mostra que, em alguns de nossos ensaios, obtivemos amostras com propriedades semelhantes às descritas na literatura em termos

das fases formadas, diâmetro e distribuição dos poros, com uma vantagem: terem sido preparadas em tempo menor, o que representa uma contribuição importante para o processo.

TABELA VII: Diâmetros médios dos poros (DMP), para os diferentes ensaios, em duplicata, no planejamento fatorial (Porosimetria de Hg).

Ensaio	DMP*(nm)
1	16
1'	17
2	70
2'	76
3	81
3'	86
4	68
4'	84
5	106
5'	25
6	42
6'	64
7	62
7'	57
8	83
8'	97

*DMP= diâmetro médio dos poros. Os ensaios marcados com ' referem-se às duplicatas.

O planejamento fatorial fracionário permite que seja feita uma estimativa da dimensão do efeito de cada variável sobre as respostas medidas, ou seja, a variação, em média, do valor da resposta, mediante a elevação, de um nível, no valor da variável. O procedimento utilizado é bem descrito por Bruns e col. [70]. Na Tabela VIII, estão sumarizados os valores dos efeitos das variáveis sobre o diâmetro médio dos poros.

Tabela VIII: Valores calculados para os efeitos das variáveis do tratamento térmico sobre o diâmetro médio dos poros (DMP).

Variável	Efeito sobre DMP (nm)
TN (°C)	16.9
$\Delta T = (T_C - T_N)$ (°C)	25.1
tN (h)	4.7
tC (h)	26.1

Dentro das propostas deste planejamento, ou seja, estudar o comportamento das fases sob diversas condições de cristalização, verificar as possibilidades de controle do diâmetro dos poros e apontar direções para alcançar tais objetivos, verificou-se que:

- i) através dos efeitos de tC e ΔT sobre o diâmetro médio dos poros, constatamos que os fatores relacionados ao crescimento (T_C e t_C) parecem, *a priori*, exercer um efeito mais pronunciado sobre esta resposta. Contudo, a grande dispersão observada entre os diâmetros obtidos, para as duplicatas na maioria dos ensaios (Tabela VII), indica que os efeitos (Tabela VIII) não podem ser atribuídos somente às mudanças de níveis das variáveis avaliadas. Fatores adicionais devem ser considerados, tais como uma homogeneização mais eficiente durante a fusão, resfriamento mais uniforme durante o vazamento e condições estáveis no forno durante a cristalização. Vale lembrar que existem dificuldades, no controle de todos estes parâmetros, considerando a preparação de vidros em laboratório;
- ii) algumas tendências nas propriedades de porosidade podem, todavia, ser observadas. No ensaio (1), por exemplo, cujo difratograma não mostrou reflexões da fase β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, os valores de diâmetro, diferem substancialmente dos demais. Supondo que o β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ seja a principal fase lixiviada, a baixa porosidade das amostras, nas quais tal fase está ausente, mostra em que nível se dão os efeitos das variáveis estudadas;
- iii) a Figura 28 mostra que, com exceção do ensaio (5), as duplicatas apresentaram boa reprodutibilidade, quanto ao perfil das curvas de distribuição de diâmetro dos poros. Para a curva do ensaio (5), cujo difratograma de raios-X não mostrou reflexões

atribuíveis à fase solúvel, sendo, portanto, esperada baixa porosidade, verifica-se uma intrusão em poros de aproximadamente 50 μm . Para sua duplicata (5'), contudo, tal intrusão não é observada, sugerindo que, durante a medida, a amostra pode ter sido rompida devido às altas pressões utilizadas. O rompimento de uma amostra resistente, como tais cerâmicas, pode ser justificado pela presença de rachaduras ocorridas durante o resfriamento do vidro precursor, reforçando a tese de que se faz necessário controlar a etapa de resfriamento do fundido.

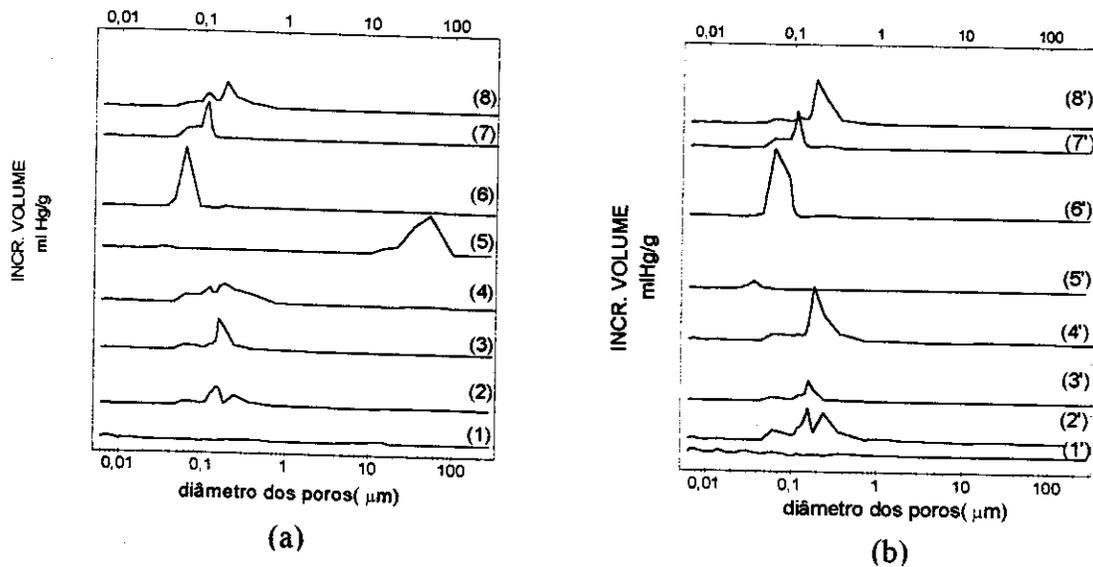


Figura 28: Curvas de porosimetria de mercúrio segundo o planejamento fatorial, mostrando, em (a) e (b), os conjuntos de duplicatas.

4.4.2-Estudo da evolução temporal da lixiviação

Visando a conhecer a evolução temporal da lixiviação, monitorou-se a perda de massa das vitrocerâmicas durante tal processo. Foram escolhidas, para este estudo, as amostras resultantes do ensaio 6, cujos diâmetros médios apresentaram uma distribuição estreita. Verificou-se que, durante as primeiras horas, a lixiviação é bastante rápida,

prossequindo lentamente até atingir um patamar, após 30 h de tratamento, como mostra a Figura 29(a).

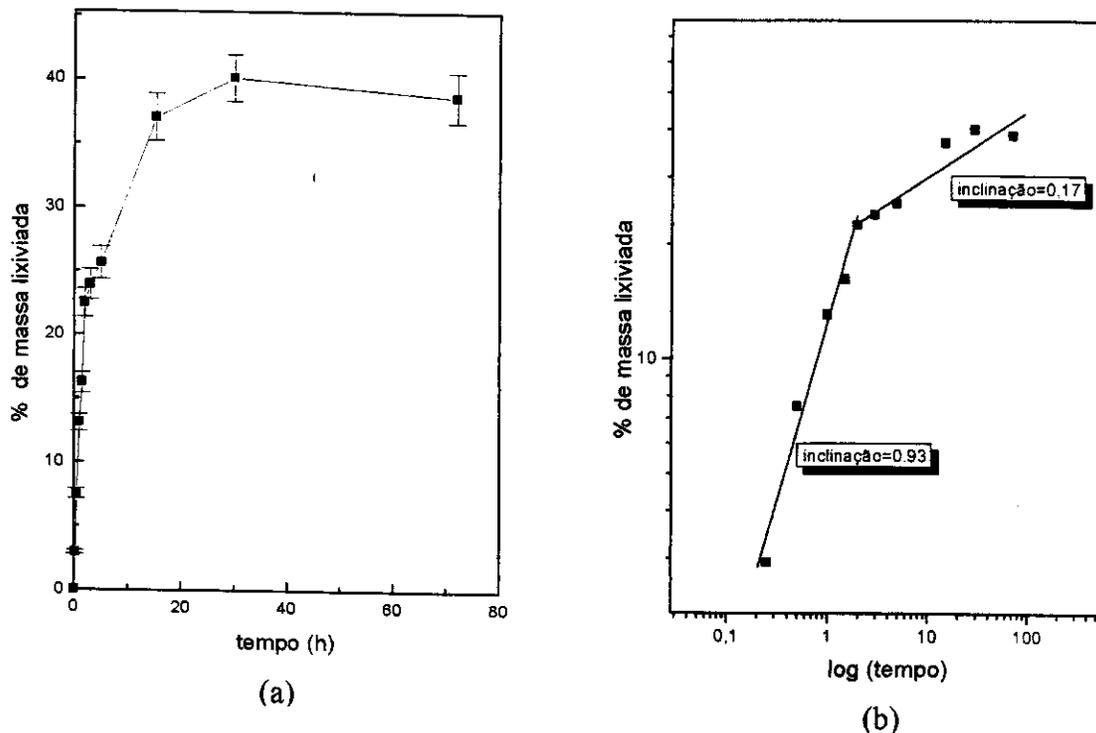


Figura 29: Evolução da lixiviação. (a): curva de perda de massa em função do tempo com escala linear; (b): curva de perda de massa em função do tempo com escala logarítmica, mostrando a linearização das distintas regiões observadas.

A lixiviação das amostras mostra que, desde os primeiros estágios, a perda de massa apresentou uma dependência linear com o tempo t , pois a inclinação calculada para o gráfico da Figura 29(b) foi 0,93 e, a partir de 10 h, assume uma inclinação de 0,17. Tal resultado sugere que a taxa de lixiviação depende, predominantemente, da liberação dos íons que formam a fase cristalina $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, até se aproximar de zero, devido ao esgotamento desta fase, dentro da cerâmica. A diminuição da taxa de lixiviação, antes de se tornar nula, pode encontrar explicações qualitativas em modelos de percolação [100-102]. Modelos deste tipo prevêem a existência de barreiras difusionais, nos estágios finais, causadas pelas longas extensões dos canais que a solução tem que percorrer, até encontrar uma nova frente de dissolução. A existência da fase insolúvel, formando um esqueleto poroso, constitui, assim, uma barreira difusional. Trata-se de um modelo da física

estatística, útil na compreensão de vários fenômenos, dentre estes a lixiviação, possibilitando a simulação da formação dos poros e a previsão de valores de porosidade e área superficial. Representam-se as duas fases (solúvel e insolúvel) como *clusters* de sítios ocupados num retículo, simulando-se diversas frações entre as populações das duas fases e o número total de sítios disponíveis. Configura-se, pois, uma gama de possibilidades, desde a existência de sítios isolados, passando pela formação de pequenos *clusters* que, num determinado momento, assumem um tamanho infinito. Neste estágio, diz-se que os *clusters* percolam (ou se interpenetram). Se tanto a fase solúvel, quanto a insolúvel, estiverem presentes na estrutura, em frações que permitam altas conectividades destes *clusters*, a formação de uma estrutura porosa é possível. Tal condição se impõe porque, se a fase lixiviável não for contínua, a solução ácida não tem acesso ao interior da estrutura. O extremo oposto também impede a formação de um edifício poroso, ou seja, se a fase insolúvel estiver presente na forma de pequenos *clusters* isolados, ao longo da fase solúvel, estes serão liberados na solução, durante a lixiviação, não restando um esqueleto ao final. Todavia, sempre existirão, em conjunto com o *cluster* hipotético de tamanho infinito, que representa cada fase, pequenos *clusters* de tamanho finito, inacessíveis ao meio externo. A estrutura porosa resultante da lixiviação de dois *clusters* hipotéticos, de tamanhos infinitos, pode ser representada pela Figura 30.

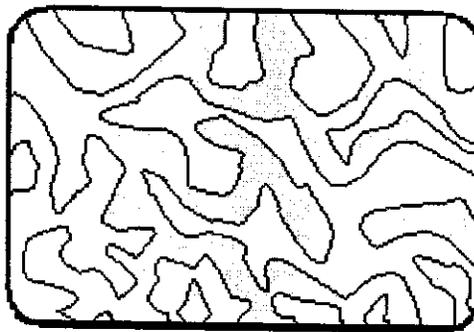


Figura 30: Esquema de uma estrutura porosa hipotética resultante de lixiviação

De acordo com este modelo, podemos inferir que, neste estudo, estamos frente a uma situação onde as fases solúvel e insolúvel podem ser representadas por *clusters* de

tamanho infinito, uma vez que a amostra manteve intacto seu esqueleto, o qual comportou-se como uma barreira difusional para a solução de ataque. Todavia, os espectros de RMN ^{31}P , das amostras lixiviadas por tempos superiores a 30 h, mostraram a presença da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (solúvel). Este resultado sugere a coexistência de *clusters* de tamanho finito, inacessíveis à solução de HCl, como previsto pelos modelos de percolação.

4.4.3-Verificação dos aspectos morfológicos (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A microscopia eletrônica permite efetuar estudos detalhados do processo de conversão de um vidro em um material vitrocerâmico, uma vez que nestes processos a microestrutura muda de maneira significativa. Em alguns casos é possível não apenas um estudo qualitativo quanto à morfologia, mas estudos quantitativos, especialmente de número, tamanho e distribuição das partículas.

A Figura 31 mostra uma série de micrografias referentes à evolução microestrutural das amostras, nas etapas de nucleação e cristalização.

São apresentadas, na Figura 31(a) e 31(b), duas micrografias do vidro *as cast*. Tais amostras, obtidas por fusão e recozimento (sem nenhum tratamento térmico posterior) apresentam-se compactas, no interior (a), e não homogêneas, na superfície (b), mostrando o efeito do resfriamento do vidro em contato com o ar, após seu vazamento. Observam-se sinais de nucleação superficial em (b), na forma de padrões de estruturas interconectadas, as quais irão predominar na morfologia do vidro nucleado, Figura 31(c). Este tipo de morfologia é muito semelhante ao previsto para os processos de separação de fase do tipo Decomposição Espinoidal, como já mencionado nas seções 1.3 e 4.2.

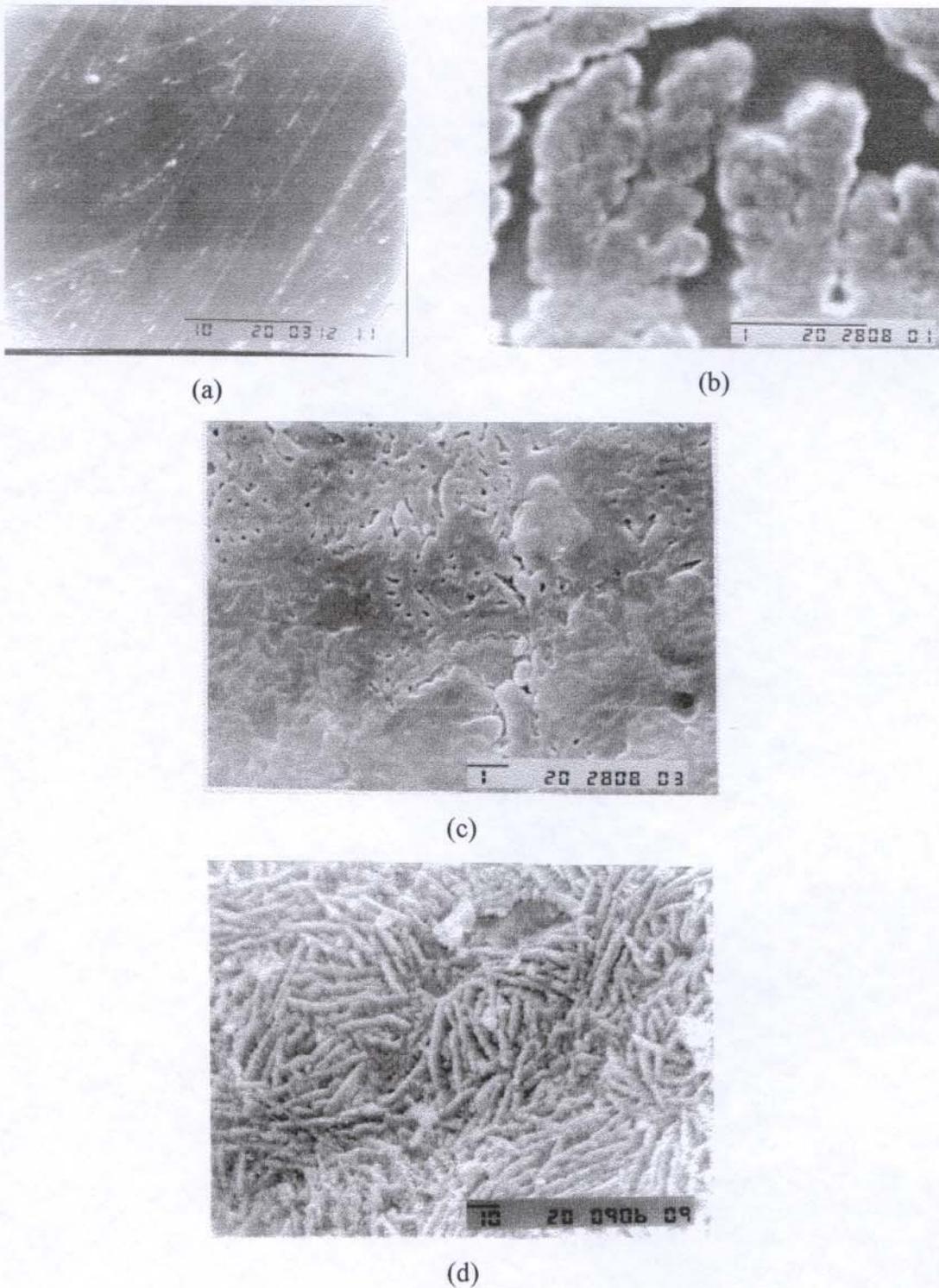


Figura 31: Micrografias eletrônicas de varredura onde: (a): interior do vidro (as ranhuras observadas não fazem parte da morfologia do vidro, tendo sido formadas durante o processo de corte); (b): superfície do vidro; (c): vidro nucleado; (d): Cerâmica antes da lixiviação.

Na Figura 31(d), pode-se observar uma região em que foi removida uma camada de superfície, mostrando o interior, onde se nota o resultado final da separação de fase: superfície bastante rugosa revelando uma segregação de fases.

Nas micrografias apresentadas na Figura 32, vemos amostras de cerâmicas porosas. Em 32(a), a superfície mostrando grãos finos, separados por vãos, que se estendem na direção do interior do corpo sólido e, em 32(b), podem ser vistos canais com bordas bem delimitadas, com diâmetros da ordem dos 100 nm, sugerindo que os mesmos foram formados no processo de lixiviação.

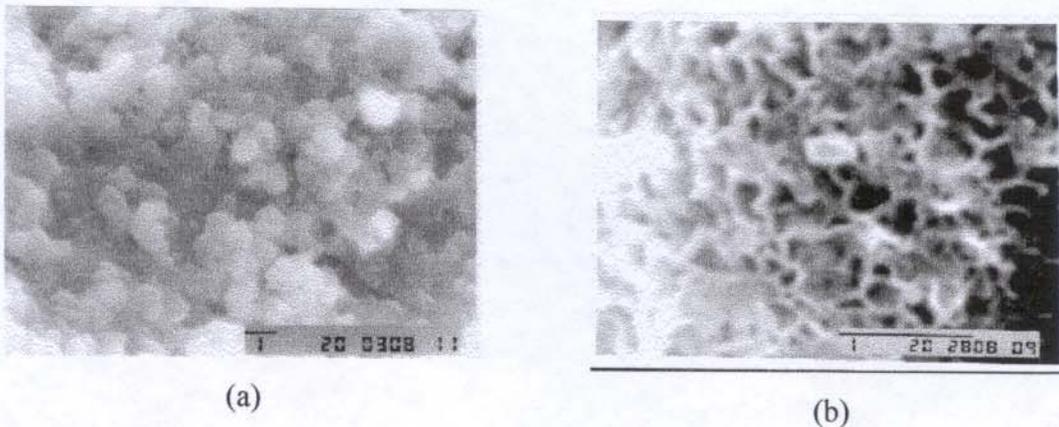


Figura 32 (a) e (b): Distintas regiões observadas para a cerâmica porosa.

4.5- FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS ENTRE CERÂMICAS E POLÍMEROS CONDUTORES: POLIPIRROL

As interações das cerâmicas à base de fosfato, discutidas nesta Tese, com polímeros condutores, tais como o polipirrol, foram estudadas, visando a verificar as possibilidades das cerâmicas porosas como hospedeiras, na formação de compósitos. Buscamos compreender tais interações a partir da perspectiva de uma série de trabalhos existentes, sobre as interações de polímeros, com diversos tipos de sólidos, tais como:

partículas de óxidos [103], zeólitas [104], cristais lamelares [105], vidros porosos [106] e outros tipos de estruturas.

A superfície dos poros, tal como resulta da lixiviação, não se mostrou ativa para promover a polimerização desejada. Em muitos casos, como por exemplo na obtenção de polipirrol em Mordenita e nos poros do Vycor, a introdução de um oxidante faz-se necessária, não somente para iniciar a polimerização, exercendo, adicionalmente, o efeito de oxidar o polímero à sua forma condutora [106-108]. Nesta direção, o íon Cu^{+2} mostrou-se um excelente oxidante, embora outros sistemas, como Fe^{+3} e oxigênio ativado por SnO_2 ou *clusters* de Pd, em zeólitos, também tenham sido estudados. Cientes das excelentes propriedades de troca-iônica, que tais cerâmicas apresentam, na superfície dos poros, partiu-se para a incorporação de íons Cu^{2+} . A razão, para que tal propriedade seja favorecida, decorre da existência de canais, na estrutura da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, como fôra mostrado na Figura 19. Além de sua grande mobilidade, foi demonstrado que os íons Li^- sofrem troca iônica com prótons da solução ácida, durante a lixiviação [59]. A mistura de prótons e íons Li^+ pode, posteriormente, dar origem a trocas totais, por outros íons monovalentes, tais como Na^+ e Ag^+ , e, apenas parcial, com íons divalentes, na superfície dos poros.

Assim, submeteram-se amostras da cerâmica porosa, trocadas com cobre (II), ao tratamento com pirrol. Os indícios, de que de fato ocorreu polimerização, revelaram-se por um ganho de massa de 3 a 4 %, além de uma mudança na coloração, de azul claro para negro .

Analisou-se tais amostras por termogravimetria, observando-se as perdas de massa, mostradas na Figura 33. Na curva (a), temos as perdas registradas para a cerâmica trocada com cobre, na qual observa-se uma deflexão de 2%, num valor de temperatura de aproximadamente 100°C. Tal perda pode ser atribuída à saída da água de hidratação dos íons cobre. Na curva (b), onde ocorreu a introdução do polímero, observa-se novamente a perda de água, já observada em (a), e por volta dos 250°C, início da perda de 3,5% em massa, provavelmente devida à decomposição e volatilização da parte orgânica. Resultado semelhante foi observado, por Zarbin, para nanocompósitos formados entre o vidro

poroso Vycor e polipirrol, cuja perda de 4,2%, em massa, na faixa de temperatura de 350°C a 700°C, foi atribuída à decomposição do polímero [107].

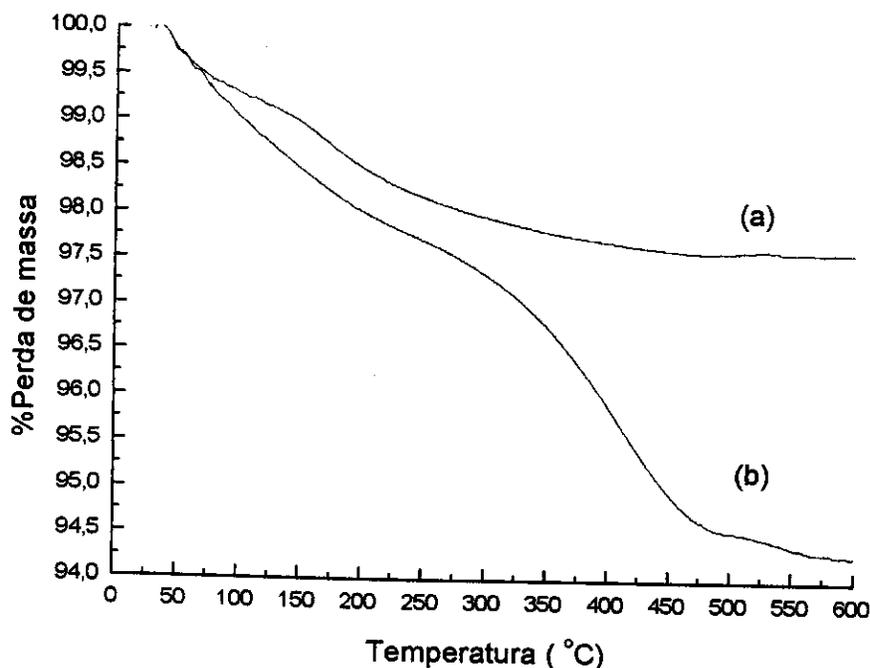
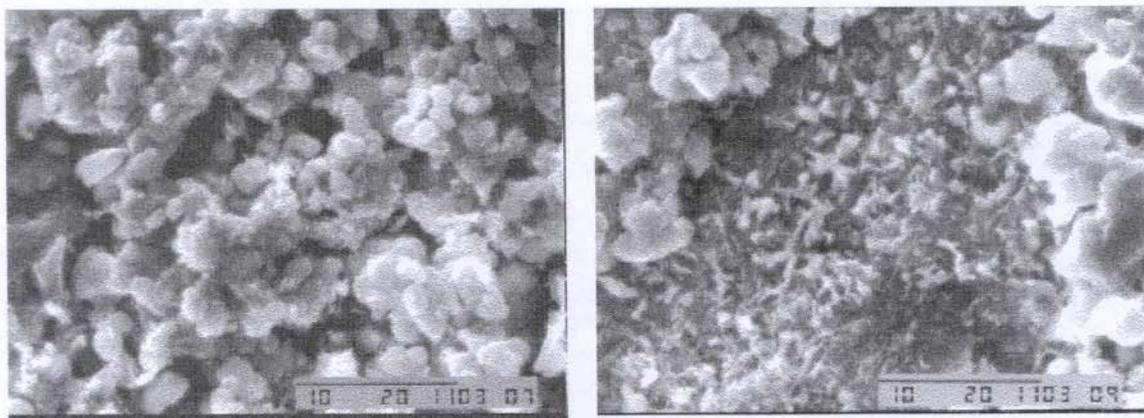


Figura 33: Curvas de Análise Termogravimétrica (a): cerâmica trocada com cobre; (b): cerâmica contendo Cu^{2+} , tratada com pirrol.

O aspecto externo das cerâmicas porosas, após a reação com pirrol, mostrou-se homogêneo e com coloração negra. Após serem fragmentadas, tal coloração mostrou-se predominante tanto na superfície quanto em seu interior, indicando, em princípio, que houve difusão do polímero através de toda a estrutura porosa.

Para se verificar possíveis mudanças nos aspectos morfológicos, foram obtidas micrografias eletrônicas de varredura, as quais são mostradas na Figura 34. Uma morfologia de grãos finos, associada à cerâmica original, pode ser observada na micrografia (a), indicando que a troca iônica não altera substancialmente a morfologia. Todavia, a amostra (b) (cerâmica porosa/polipirrol) apresenta um tipo de morfologia não observado, anteriormente, para nenhuma amostra de cerâmica. Tal morfologia é constituída por camadas descontínuas de películas rugosas, que encobrem regiões onde

predominam aspectos característicos da cerâmica, o que sugere que se trate do polipirrol. Isto mostra que, microscopicamente, há regiões de predomínio do polipirrol, além de regiões aparentemente “descobertas”.



(a)

(b)

Figura 34: Micrografias de varredura onde (a): cerâmica trocada com cobre e (b): cerâmica/polipirrol.

As observações, feitas no parágrafo anterior, foram confirmadas pela espectroscopia Raman com resolução espacial, que se mostrou particularmente adequada para o estudo deste material, como pode ser observado na Figura 35.

Os espectros Raman apresentados, foram obtidos em diferentes pontos da amostra de cerâmica, antes (d) e após o tratamento com pirrol (a), (b) e (c). O espectro mostrado em (a) é completamente dominado pelo espectro do polímero, enquanto que em (b) e (c), podem ser observadas, simultaneamente, bandas associadas ao polímero e à parte cerâmica. Este resultado mostra que, de fato, há regiões contendo maior quantidade de polipirrol e outras onde temos predominância da parte cerâmica (d), como sugerido pelos dados de MEV. Este resultado sugere fortemente que ocorre preenchimento dos poros com o polímero, ou seja, presença do polímero nas regiões em que se encontram os poros.

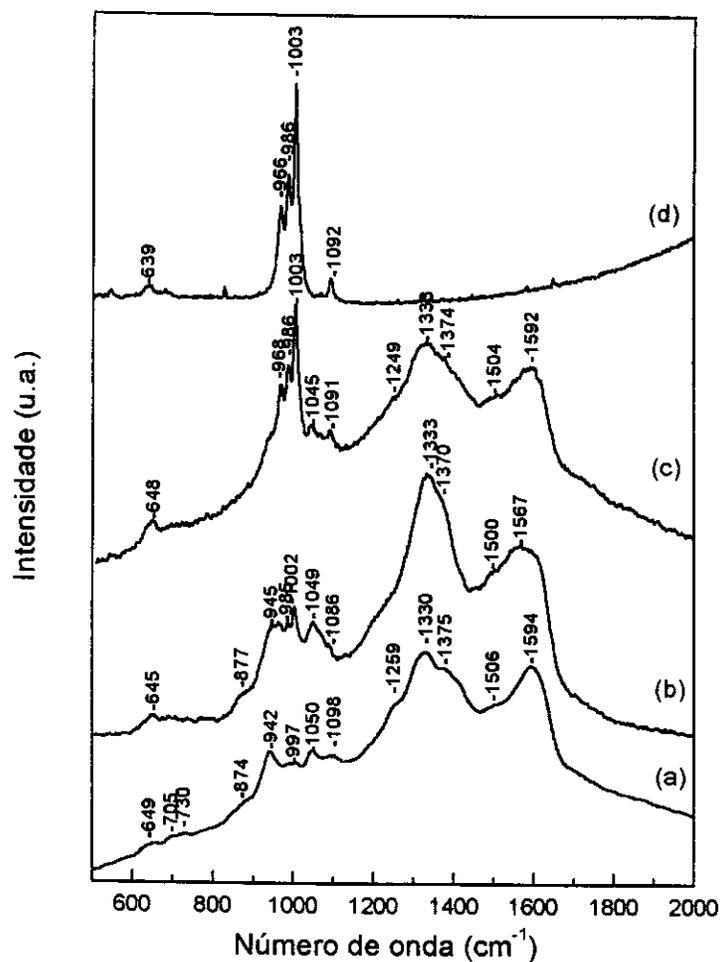


Figura 35: Espectros Raman com resolução espacial: (a), (b) e (c) foram obtidos em diferentes regiões da mesma amostra e, em (d), temos o espectro da cerâmica original.

As bandas, que podem ser atribuídas ao polipirrol, mostram concordância com dados espectrais descritos na literatura, para amostras deste polímero. A Tabela IX lista as atribuições tentativas para as bandas observadas, com base nas atribuições comumente aceitas, para o polipirrol [108-115].

TABELA IX: Bandas observadas nos espectros Raman do compósito cerâmica/polipirrol e atribuições tentativas

Número de onda observado (cm ⁻¹)	Dados da literatura [108]	Atribuição tentativa*
1562-1594	1593	v C=C
1500-1506	1468	v C-N simétrico
1370-1375	1376	v C-N antissimétrico
1330-1333	1327	v C-C
1249-1259	1235	δ C-H (plano) antissimétrico
1086-1091	1086	δ C-H (plano) simétrico
1045-1050	1055	δ C-H
997-985	973	δ C-H
942-945	933	δ (anel) antissimétrico

* v: estiramento, δ: deformação angular

Os dados reportados na literatura apontam a existência, para o polipirrol, de duas formas de ressonância possíveis, aromática e quinoidal [115]. Tais formas de ressonância, energeticamente não-equivalentes, estão esquematizadas na Figura 36. A forma aromática é predominante no polipirrol reduzido (não condutor), ao passo que, com sua oxidação, tem lugar a forma quinoidal. As formas oxidadas do polipirrol apresentam defeitos estruturais, associados aos mecanismos de condução de carga, conhecidos como pôlarons (cátions radicalares) e bipôlarons (dicátions). Estes defeitos representam distorções locais das cadeias, onde predomina a forma quinoidal, como mostrado na Figura 36, e se propagam ao longo das cadeias, através de rearranjos de ligações duplas e simples. A existência de tais defeitos foi confirmada por Furukawa, através dos espectros Raman de derivados isotopicamente substituídos com ¹³C e ²H, os quais sugeriram um aumento na ordem da ligação carbono-carbono entre os anéis [108].

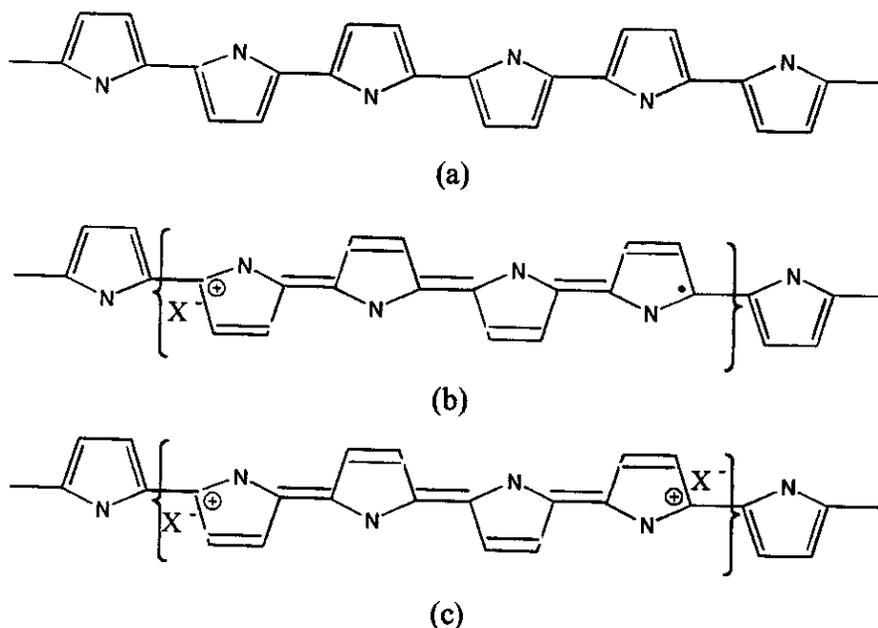


Figura 36: Estrutura do polipirrol, onde (a): polipirrol neutro, (b): baixo grau de dopagem, formação de um pôlaron e (c): alto grau de dopagem, formação de um bipôlaron.

Os espectros, observados na Figura 35, sugerem que o polipirrol encontra-se parcialmente oxidado. Tal afirmação baseia-se na presença de uma banda na região $1592-1594\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento da ligação $C=C$, na presença de bipôlarons [108-114]. Tal banda ocorre acima de 1610 cm^{-1} , no espectro do polipirrol neutro, como descrito por Furukawa e col. [108] e Umopathy e col. [109]. As bandas observadas, respectivamente, ao redor de $942-945\text{ cm}^{-1}$, e de 1090 cm^{-1} , foram atribuídas por Furukawa à existência de bipôlarons. Os mesmos autores atribuíram, adicionalmente, as bandas em $997-985\text{ cm}^{-1}$, e em $1045-1050\text{ cm}^{-1}$, a regiões com menor grau de oxidação, ou seja, a pôlarons. Umopathy e col., sugerem que a banda em 1050 cm^{-1} pode estar associada a segmentos neutros, nos quais predomina a forma aromática [109]. Tal conjunto de interpretações sugerem um estado de oxidação parcial, para o polipirrol obtido neste trabalho. Os espectros mostrados na Figura 35, apresentam boa concordância com aqueles obtidos por Zarkin e col., para amostras de polipirrol formando nanocompósitos com o vidro poroso Vycor, obtidos com o mesmo comprimento de onda de excitação, 632.8 nm [106-107].

Uma vez confirmada a presença do polipirrol através da espectroscopia Raman, procuramos avaliar o efeito, sobre estrutura da cerâmica porosa, da presença do polímero.

Assim, foram obtidos os difratogramas de raios-X, Figura 37, e os espectros de MAS RMN ^{31}P dos compósitos cerâmica porosa/polipirrol, Figura 38, os quais foram comparados com a amostra tratada com cobre (II).

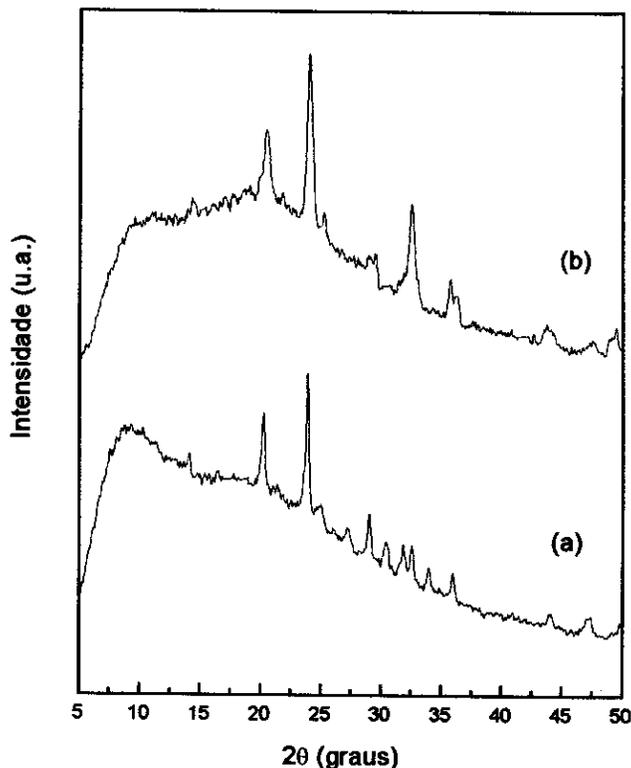


Figura 37: Difratogramas de raios-X. (a): cerâmica trocada com cobre e (b): compósito cerâmica porosa/polipirrol.

O difratograma da amostra contendo o polipirrol, 37(b), mostra a presença de um halo amorfo mais intenso na região de $2\theta = 15^\circ$ a 25° e um alargamento das reflexões da fase cristalina $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, além da perda de algumas reflexões, indicando que ocorreu um grau certo de desordenamento, com a presença do polímero nos poros. Indicou, ainda, que o polímero possui um caráter não-cristalino, revelado pela presença do halo citado. Tais conclusões puderam ser complementadas através da técnica de MAS NMR ^{31}P , a qual é muito sensível aos diferentes ambientes químicos experimentados pelos núcleos magneticamente ativos, como o caso do ^{31}P .

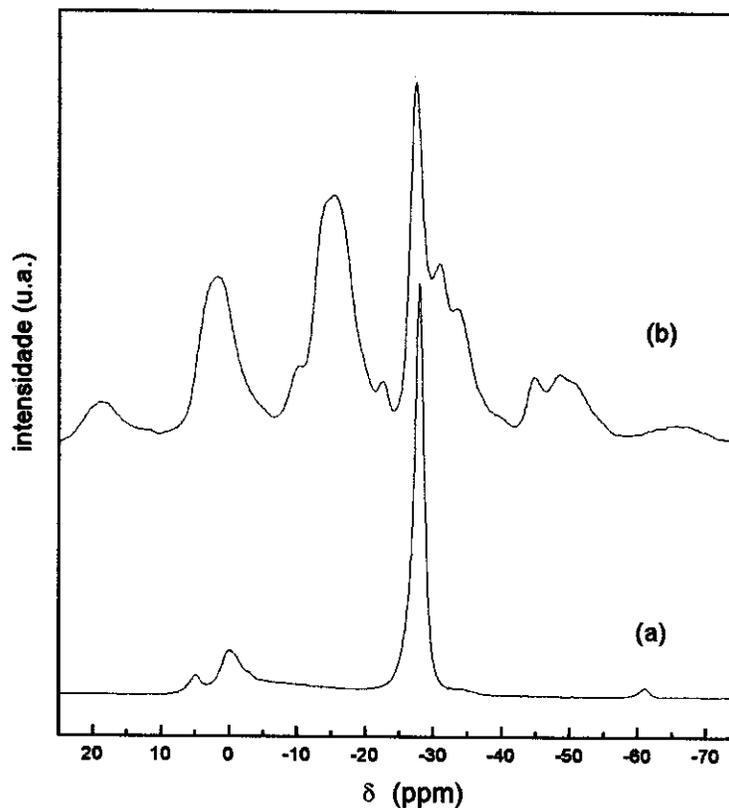


Figura 38: Espectros de CPMAS NMR ^{31}P de (a): cerâmica original e (b): composto cerâmica/polipirrol

O exame dos espectros da Figura 38(a), revela o predomínio do sinal dos núcleos de fósforo da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, típico de ambiente Nasicon, com sítios Q^3 , em -27 ppm. Com a presença de polipirrol, Figura 38(b), surgem novos sinais ao redor daquele em -27 ppm, sugerindo perturbações do ambiente químico experimentado por tal núcleo. A complexidade dos espectros, em virtude da dificuldade de eliminar as *side bands*, dificulta a interpretação. Alguns aspectos, contudo, são bastante claros. Como fôra mencionado na seção 4.3.1, na estrutura da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, ocorre compartilhamento dos oxigênios pelos tetraedros PO_4 com octaedros TiO_6 , causando predomínio de sítios Q^3 , na cerâmica original [89]. Todavia, o espectro do composto sugere que ocorreram interações entre a cerâmica e o polímero, evidenciadas pelo surgimento de sinais em campos mais altos, indicativos da presença de núcleos de fósforo mais desprotegidos. A princípio, como

mostra a Figura 36, faz-se necessária a presença de um contra-ânion, para neutralizar as cargas positivas das formas oxidadas do polipirrol, papel este que pode estar sendo exercido por entidades do tipo fosfato, presentes na cerâmica. Os contra-ânions, de uma maneira geral, podem atuar não apenas neutralizando as cargas, mas, adicionalmente, dopando o polímero, através de doação ou recepção de elétrons. No caso do ânion estar atuando também como dopante, este provocará alterações na estrutura de bandas do polímero, concomitante com alterações na densidade eletrônica dos átomos magneticamente ativos que o formam. Como consequência, os espectros de RMN podem sofrer modificações importantes, devidas a estes efeitos. Forsyth e col. [116] afirmam, inclusive, que se os contra-ânions não atuam como dopantes, os deslocamentos químicos de seus átomos não devem apresentar grandes variações. Segundo estes autores, os espectros de RMN³¹P de amostras de polipirrol, submetidas a ciclos de oxidação-redução, revelaram que o ânion PF₆⁻ atua ora como dopante, ora como contra-ânion simples. Assim, em amostras de polipirrol reduzido, os núcleos de fósforo encontram-se não-perturbados, dada a observação apenas dos sinais típicos do PF₆⁻. O mesmo não ocorreu para amostras oxidadas, cujos espectros de RMN ³¹P mostram sinais adicionais, indicativos de núcleos mais desprotegidos (campos mais baixos).

Os espectros de RMN ³¹P mostraram que a presença do polipirrol modifica a vizinhança dos átomos de fósforo. Com base nas considerações feitas por Forsyth e col., o fato de termos observado pelo menos três diferentes regiões de deslocamentos químicos, sugere que, após a interação, podem coexistir núcleos de fósforo com vizinhanças do tipo Q¹, Q² e Q³. Este resultado também sugere que os diferentes grupos contendo a ligação P-O podem estar atuando, ao mesmo tempo, como dopantes e/ou como contra-ânions. Estudos mais acurados de RMN ³¹P poderão confirmar melhor a natureza destas interações, uma vez que tais efeitos não podem ser atribuídos à presença de íons metálicos paramagnéticos.

O conjunto de resultados apresentados no item 4.5, revelam que o ambiente poroso das cerâmicas preparadas nesta Tese mostrou-se adequado para a obtenção de compósitos com o polipirrol. Tal adequação resulta das propriedades de troca-iônica da superfície dos poros, bem como da capacidade, mostrada pelos grupamentos fosfatos

formadores da cerâmica, de atuar como contra-ânions, estabilizando as formas oxidadas do polímero.

CAPÍTULO 5

Conclusões

O presente trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- i) concluiu-se que o material, obtido após a fusão e resfriamento dos reagentes de partida, pode ser considerado um vidro, composto por redes mistas de titânio e fósforo ligados por oxigênios em ponte. Os estudos de seu comportamento térmico sugeriram que a separação das fases cristalinas se dá através de um mecanismo controlado pela difusão e que a morfologia destas fases permite a formação de uma estrutura porosa interconectada;

- ii) A cristalização do vidro levou à separação das fases cristalinas $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e TiO_2 , caracterizadas pela técnica de difração de raios-X. Dados de espectroscopia Raman evidenciaram, no entanto, a presença de outra fase, não detectada pela difratometria de raios-X, como e $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$;

- iii) segundo a difratometria de raios-X, a dissolução da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ levou à formação das cerâmicas porosas, que foram caracterizadas por porosimetria de mercúrio, obtendo-se poros de dimensões nanométricas. Porém, segundo os espectros Raman, a lixiviação não dissolve somente a fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como também o $\text{Li}(\text{TiO})\text{PO}_4$ é removido;
- iv) o estudo das relações, entre o diâmetro dos poros e as condições de formação das fases cristalinas, permitiu concluir que não é possível adquirir um controle fino do diâmetro médio dos poros, considerando apenas estas variáveis. Foi possível, porém, efetivar o mapeamento das fases formadas, a otimização do tempo necessário para preparação das vitrocerâmicas, além de apontar variáveis adicionais;
- v) o progresso da lixiviação com o tempo sugeriu que a dissolução do material guarda, desde os estágios iniciais, uma dependência linear com o tempo. Porém a taxa de lixiviação é progressivamente reduzida, na medida em que a frente de dissolução atinge o interior do material, mostrando a atuação de barreiras difusionais impostas pelo esqueleto remanescente;
- vi) Os resultados de espectroscopia Raman, análise termogravimétrica e RMN ^{31}P mostraram a viabilidade de preparação de compósitos com o polipirrol através da interação entre o polímero e a matriz, após a incorporação de íons Cu^{2+} na superfície dos poros.

CAPÍTULO 6

Trabalhos Futuros

Frente aos resultados obtidos nesta Tese, propomos os seguintes tópicos como possibilidades de prosseguimento deste trabalho:

- i) tentativas de obtenção de cerâmicas porosas com novas composições, através da substituição, no vidro precursor, de componentes como o TiO_2 , por Nb_2O_5 ou GeO_2 , por exemplo;
- ii) estudo do efeito de variáveis, além daquelas envolvidas no tratamento térmico, sobre a porosidade da cerâmica, propondo procedimentos diferentes para o resfriamento do vidro ou para a lixiviação;
- iii) estudo da obtenção de novos nanocompósitos, através da incorporação de diferentes espécies convidadas, tais como PEO e compostos organometálicos contendo ligação metal-metal;
- iv) estudo da aplicação das cerâmicas porosas como substratos fotocatalíticos para remediação de efluentes da indústria do papel;

- v) medidas complementares, para caracterização da estrutura do polipirrol incluso na cerâmica, e otimização de propriedades do nanocompósito, tais como sua condutividade.
- vi) estudos detalhados de RMN ^{31}P , dos nanocompósitos, visando à elucidação das interações hospedeiro-convidado.

CAPÍTULO 7

Bibliografía

- 1- Z. Strnad, "Glass-ceramic Materials", Elsevier, New York, 1986
- 2- G. Partridge, s. V. Phillips, *Glass Technol.*, **32**(1991) 82
- 3- G. Partridge, *Electronic Ceramics*, (1991), edited by B. C. H. Steele, Elsevier, London, 121
- 4- S. R. Elliott, "Physics of Amorphous Materials", Longman Scientific & Technical.
- 5- A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall, 2nd ed, New York, 1990
- 6- J. Zarzycki, in: *Materials Science and Technology*, vol. 9, "Glasses and Amorphous Materials", Cambridge, VCH, 1991
- 7- O. V. Mazurin, *J. Non-Cryst. Solids*, **87** (1986) 392
- 8- C. A. Angel, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** (1988) 863
- 9- W. Zachariasen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1938) 3841
- 10- G. S. Cargil, *J. Appl. Phys.*, **41** (1938) 2248
- 11- M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature (Lond)*, **203** (1964) 964

- 12-A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** (1990) 129
- 13-A. A. Lebedev, *Izv. Akad., Nauk. SSSR, Otd. Mat. Estestv. Nauk. Ser. Fiz.*, (1937) 381
- 14-J. Hägg, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 42A
- 15-K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947) 277
- 16-E. J. Griffith, *Pure Appl. Chem.*, **44** (1975) 173
- 17-I. V. Tananaev, H. Grunze, N. N. Chudinova, *Izv. Akad., Nauk. SSSR, Neorg. Mat. (Inorg. Mater.)*, **20** (1984) 769
- 18-R. C. Mehrotra, *Pure Appl. Chem.*, **44** (1975) 201
- 19-E. Kordes, *Z. Anorg. Algem. Chem.*, (1939) 241
- 20-S. W. Martin, *Eur. J. Solid St. Inorg. Chem.*, **28** (1991) 163
- 21-A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 207
- 22-D. E. C. Corbridge, in: "Topics in Phosphorus Chemistry", vol. 6, "Infrared Spectra of Phosphorus Compounds, (1969) 237
- 23-Y. Bobovich, *Opt. Spectra*, **13** (1962) 274
- 24-F. Galeener and J. Mikhelsen, *Solid State Commun.*, **30** (1979) 505
- 25-C. Nelson, D. Tallant, *Phys. Chem. Glasses*, **26** (1985) 119
- 26-P. Gray, L. Klein, *Glass Technol.*, **24** (1983) 202
- 27-W. Hill, G. Faust, D. Reynolds, *Am. J. Sci.*, **242** (1944) 457
- 28-A. Kishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50** (1977) 2088
- 29-A. Kishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51** (1978) 2561
- 30-S. Krimi, A. El Jazouli, L. Rabardel, M. Couzi, I. Mansouri and G. Le Flem, *J. Solid St. Chem.*, **102** (1993) 400
- 31-E. M. Vogel, S. Kosinski, D. M. Krol, J. L. Jackel, S. R. Friberg, M. K. Oliver, J. D. Powers, *J. Non-Cryst. Sol.*, **107** (1989) 244
- 32-E. M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 719
- 33-N. Aranha, O. L. Alves, L. C. Barbosa, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, **31C** (1992) 403
- 34-N. Aranha O. L. Alves, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, *Proc. Int. Congress Glass-Chinese Ceram. Soc.*, Beijing, (1995); b) L. C. Barbosa, N. Aranha, O. L. Alves, R. Srivastava, *Electron. Lett.*, **32** (1996) 1919.

- 106-D. J. Maia, A. J. G. Zarbin, O. L. Alves, M-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 792
- 107-A. J. G. Zarbin, "Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compósitos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos", Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997
- 108-Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met.*, **24** (1988) 329
- 109-S. Umapathy, R. E. Hester, *J. Molec. Struct.*, **224** (1990) 113
- 110-S. J. Vigmond, V. Ghaemmaghami, M. Thompson, *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 1711
- 111-C. M. Jenden, R. G. Davidson, T. G. Turner, *Polymer*, **34** (1993) 1649
- 112-C. J. Zhong, Z. Q. Tian, Z. W. Tian, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 2171
- 113-J. R. Blanking, G. J. Millar, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Raman Spectrosc.*, **24** (1993) 523
- 114-T. Inoue, I. Hosoya, T. Yamase, *Chem. Letters.*, 563 (1987)
- 115-J. L. Bredas, B. Theman, J. M. Andre, R. R. Chance, R. Silbey, *Synth. Met.*, **9** (1984) 265
- 116-M. Forsyth, M. E. Smith, *Synth. Met.*, **35** (1994) 1593

- 35-E. D. Zanotto, Doctoral Thesis, "The Effects of amorphous phase separation on crystal nucleation in baria-silica and lithia-silica glasses, University of Sheffield, (1982).
- 36-J. W. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Pergamon, 2nd edition, Braunschweig, 1975
- 37-W. Henderson, *J. Thermal Anal.*, **15** (1979) 325
- 38-M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1003
- 39-M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 212
- 40-M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 177
- 41-T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38** (1965) 1881
- 42-H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **57** (1956) 217
- 43-J. A. Augis and J. E. Bennett, *J. Thermal Anal.*, **13** (1978) 283
- 44-K. Heide, *Thermochim. Acta*, **110** (1987) 419
- 45-H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Sol.*, **100** (1988) 51
- 46-G. H. Beall, D. A. Duke, *J. Mat. Sci.*, **4** (1969) 340-52
- 47-S. Hiller, *Glass. Technol.*, **24** (1983) 302
- 48-W. Vogel, W. Holand, *J. Non-Cryst. Sol.*, **123** (1990) 349
- 49-D. E. C. Corbridge, "Phosphorus", in: "Studies in Inorganic Chemistry", vol. 10, Elsevier.
- 50-R. W. Mooney, M. A. Aia, *Chem. Rev.*, **61** (1961) 433
- 51-Y. Abe in "Topics in Phosphorus Chemistry", "Condensed Alkaline Earth Phosphates", vol.11, (1989) 19
- 52-H. Hosono, Y. Shimizu, H. Ohsato, Y. Abe, *J. Mat. Sci. Let.*, **6** (1987) 394
- 53-H. Hosono, Z. Zhang, Y. Abe, *J. Am Ceram. Soc.*, **72** (1989) 1587
- 54-H. Hosono, Y. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3149
- 55-H. Hosono, Y. Abe, *J. Am Ceram. Soc.*, **75** (1992)2862
- 56-H. Hosono, Y. Sakai, Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **139** (1992) 90
- 57-H. Hosono, Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **139** (1992) 86
- 58-H. Hosono, K. Imai, Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **162** (1992) 287
- 59-H. Hosono, F. Tsuchitani, K. Imai, Y. Abe, *J. Mater. Res.*, **9** (1993) 75
- 60-H. Hosono, K. Imai, Y. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) L7

- 61-H. Hosono, Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **190** (1995) 185
- 62-H. Hosono, Y. Sakai, M. Fasano, Y. Abe, *J. Am Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2356
- 63-M. A. Res, F. Blum, J. Bednarik, H. Schonberger, *Glass Technol.*, **23** (1986) 164
- 64-D. R. De Villiers, M. A. Res, R. O. Heckroodt, *Phys. Chem. Glasses*, **27** (1986) 199]
- 65-J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haines, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, **31** (1994) 1739
- 66-S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, 2nd Ed., N.Y. 1972
- 67-D. H. Everett, "Pore systems and their characteristics" em "Characterization of Porous Solids" K. K. Unger (editor), Elsevier, Amsterdam, 1988
- 68-K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603
- 69-J. van Brakel, S. Modrý, M. Svatá, *Powder Technol.*, **29** (1981) 1
- 70-B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, "Planejamento e Otimização de dados Químicos", Ed. Unicamp, Campinas, 1995
- 71-R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **40** (1980) 535
- 72-D. E. C. Corbridge, *Topics in Phosphorus Chemistry*, vol 6, 275
- 73-A. Bertoluzza, C. Fagnano, V. Fawcett, D. A. Long, L. H. Taylor, *J. Raman Spectrosc.*, **11** (1981) 10
- 74-A. Bertoluzza, M. A. Battaglia, R. Simoni, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.*, **14** (1983) 178
- 75-J. E. Pemberton, L. Latifzadeh, J. P. Fletcher, S. H. Risbud, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 195
- 76-A. C. Chapman and L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta*, **20** (1964) 937
- 77-A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*, **28** (1991) 207
- 78-C. E. Bamberger, G. M. Begun, O. B. Cavin, *J. Solid State Chem.*, **73** (1988) 317
- 79-S. Sakka, F. Miyaji, K. Fukumi, *J. Non-Cryst. Sol.*, **112** (1989) 64
- 80-K. Heide, *Thermochim. Acta*, **110** (1987) 419
- 81-J. Brown, "Introduction to Thermal Analysis", Chapman and Hall, New York (1988) 56

- 82-A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall, N. Y., 1982
- 83-M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, **140** (1992) 1
- 84-M. Matecki, I. Noiret-Chiaruttini, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991) 136
- 85-L. Barbieri, C. Leonelli, T. Manfredini, M. Romagnoli, G. C. Pellacani, C. Siligardi, *Thermochim. Acta*, **227** (1993) 125
- 86-E. P. Feldman, L. I. Stefanovich, *Sov. Phys. JETP (Zh. Eksp. Teor. Fiz)*, **71** (1990) 951
- 87-J. C. Perng, J. S. Lee, T. J. Lin, C. W. Huang, *Thermochim. Acta*, **177** (1991) 1
- 88-F. Branda, *Thermochim. Acta*, **203** (1992) 373
- 89-L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **22** (1968) 1822
- 90-JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), file 9-169/I-31-D11
- 91-JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), file 23-1410/I-137-B6
- 92-P. Tarte, A. Rulmont, C. Merckaert-Ansay, *Spectrochim. Acta*, **42A** (1986) 1009
- 93-Y. Yong, P. Wenqin, *Mat. Res. Bull.*, **25** (1990) 841
- 94-R. W. Mooney, M. A. Aia, *Chem. Rev.*, **61** (1961) 433
- 95-P. N. de Aza, C. Santos, A. Pazo, R. Cuscó, L. Artús, *Chem. Mat.*, **9** (1997) 912
- 96-P. N. de Aza, F. Guitián, C. Santos, S. de Aza, R. Cuscó, L. Artús, *Chem. Mat.*, **9** (1997) 916
- 97-J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *Prog. NMR Spectrosc.*, **24(3)** (1992) 159
- 98-K. C. Sobha, K. J. Rao, *J. Solid State Chem.*, **121** (1996) 197
- 99-J. L. Miquel, L. Facchini, A. P. Legrand, C. Rey, J. Lemaitre, *Colloids Surfaces*, **45** (1990) 427
- 100-R. L. Plackett and J. B. Burmann, *Biometrika*, **33** (1946) 305
- 101-R. P. Kale, C. J. Brinker, in Proc. Symp of "Advances in Porous Materials" edited by S. Komarneni, D. M. Smith, J. S. Beck, MRS, Boston, 1994
- 102-P. Meakin, *Prog. Solid State Chem.*, **20** (1990) 135
- 103-R. Partch, S. G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, S. Arajs, *J. Colloid Interf. Sci.*, **44** (1991) 27
- 104-T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1692
- 105-G. F. Graham, G. J. Millar, G. A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (1995) 4321-4328