

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Tamires Martinhão Machado**

**Obtenção de partículas de telúrio em vidros de teluritos contendo óxido de antimônio  
como agente redutor**

**Juiz de Fora**

**2014**

**Tamires Martinhão Machado**

**Obtenção de partículas de Telúrio em vidros de teluritos contendo Óxido de Antimônio  
como agente redutor.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós - graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva.

**Juiz de Fora**

**2014**

Dedico esta dissertação aos meus pais  
Paulo Roberto e Vanda Lucia e à minha irmã Talita.

## AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, por mais essa conquista e por tudo de bom que realiza em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva, pela oportunidade de aprendizado, generosidade em passar seus conhecimentos e sua experiência, pelo apoio e incentivo, pela paciência e, principalmente, pela amizade demonstrada durante esses anos.

Aos professores Gustavo Andrade, Antônio Carlos, Luiz Fernando e Celly Mieko, pelos ensinamentos e pela atenção despendida sempre nos momentos em que precisava.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concebida durante esses anos.

Aos pesquisadores do CETEM, que sempre nos receberam muito bem e pela realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos espectros Raman.

Ao Prof. Marco Schiavon e seus alunos, pela disponibilidade do difratômetro para a realização das medidas de difração de raios-X na Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ).

A todos os amigos do LabVidros, em especial ao Thiago e à Jordana, meus “pupilos”, pelas horas de alegria e trabalho.

Ao Douglas, amigo que levarei por toda a vida, pelo carinho e atenção comigo. Por toda ajuda tanto na iniciação científica quanto no mestrado. Pela generosidade em compartilhar sua experiência. Pela colaboração no estudo térmico do óxido de antimônio, tão importante para a realização deste trabalho.

Aos amigos Bruno Fonseca, Linus Pauling, Aline Filgueiras, Tatiana Bittencourt, Luana Zimmermann, Patrícia Barros e Ângela Maria, pelo companheirismo, atenção e ajuda durante esses anos.

Aos amigos do LabNano, Gabi, Flávia, Michelly, Lucas Noman, Pedro Vítor, Stefany, Antonio Pedro, Diego e Silvioney, pelas brincadeiras na hora de distração.

Aos amigos do francês, Liliam, Carol, Daniel, Estefânia, Sulamita, Igor, Daniel e Davidson, pela ajuda e pelas brincadeiras nas segundas e quartas.

A Caroline Teixeira, minha professora de inglês e a Carolina Dittz, minha psicóloga, mais que profissionais exemplares, amigas fiéis para se conservar pra toda a vida.

Aos amigos Ruan, Camila, Amanda e Fernanda pela amizade de sempre.

Ao Vítor e à Bianca, pela amizade e pelas risadas garantidas sempre que conversamos. A distância não diminuiu o carinho imenso que tenho por vocês.

Ao Sérgio, por toda compreensão, apoio, paciência nos momentos difíceis, enfim, por sempre se importar comigo.

A meus pais Paulo Roberto e Vanda Lucia, por se abdicarem dos próprios sonhos para dar vida aos meus, por todo sacrifício na minha formação pessoal e profissional, pela dedicação, pelo “colo” nos momentos difíceis, pelos “puxões de orelha” quando necessário, pelas noites de sono perdidas devido à preocupação, enfim, pelo amor incondicional. Deus não poderia ter sido mais generoso comigo ao me dar a honra de ser filha de vocês. Amo vocês imensamente e palavra nenhuma pode descrever.

A minha irmã Talita, por me reerguer quando nem eu mesma acreditava que isso fosse possível. Você é mais que responsável por esta conquista. Te amo, nenenzinho.

A Renata, minha afilhada, pela alegria que me proporciona sempre que é possível passarmos algum tempo juntas.

*“... E nossa história não estará pelo avesso, assim, sem final feliz. Teremos coisas bonitas para contar. E até lá, vamos viver, temos muito ainda por fazer, não olhe para trás, apenas começamos, o mundo começa agora... apenas começamos...”*

*(Renato Russo)*

## RESUMO

Neste trabalho investigou-se diferentes vidros obtidos a partir do sistema  $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  com o objetivo de verificar as propriedades estruturais e espectroscópicas dos vidros deste sistema. Observou-se também, a presença de partículas de Telúrio através da ação redutora do Óxido de Antimônio quando aquecido, via transição de fase  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$  durante a produção dos vidros e também, via tratamento térmico dos vidros obtidos. A proposta revela um campo ainda bem pouco explorado que merece atenção pela possibilidade de obtenção de novos compostos vítreos contendo grande variedade de partículas (compósitos vidro-metal), podendo levar a uma série de novos materiais nanoestruturados, incluindo diferentes ligas metálicas com propriedades ainda a serem exploradas.

Através do estudo espectroscópico dos vidros binários  $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  foi observada a característica evolução estrutural do Óxido de Telúrio quando em presença do modificador da rede vítrea, no caso, Óxido de Antimônio. O processo de oxidação intrínseco que ocorre quando o Óxido de Antimônio é aquecido promoveu a redução do  $\text{Te}^{4+}$  a Telúrio,  $\text{Te}^0$ , o pode ser observado na superfície do vidro, para composições com grande quantidade de Óxido de Antimônio, bem como através da Espectroscopia Raman, das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pelas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Os vidros escurecem na medida em que se aumenta a quantidade de Óxido de Antimônio e através de tratamento térmico, simultaneamente à redução do Te. As imagens e aspecto dos vidros após a realização das medidas Raman e de difração de raios-X respectivamente, mostram o escurecimento das amostras estudadas, revelando a fotossensibilidade dos vidros do sistema  $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ . Através do estudo térmico e espectroscópico realizados nas amostras obtidas, pode-se compreender os processos estruturais e as fases cristalizadas que ocorrem nos diferentes vidros.

Palavras chave: Vidros de Telurito, Oxidação, Redução, Transição de fases cristalinas, compósitos vidro-metal.

## ABSTRACT

In this work different glasses obtained from the  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$  system were investigated with the aim to verify the structural and spectroscopy properties of this system. The presence of tellurium particles was also observed through the reduction action of antimony oxide when heated, via the  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_4$  phase transition during the production of glasses and also, via the heat treatment of the obtained glasses. The proposal reveals a very little explored field that deserves attention according to the possibility of obtainment of new vitreous compounds that contains a great variety of particles (metal-glass composites), which can lead to a number of new nanostructured particles to be explored.

Through the spectroscopic study of  $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  binary glasses it was possible to observe the structural evolution of tellurium oxide when in the presence of the glassy network modifier, in this case, antimony oxide. The intrinsic oxidation process that occurs when the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  is heated promoted the reduction from  $\text{Te}^{4+}$  to tellurium,  $\text{Te}^0$ . This can be observed in the surface of the glass for the compositions which higher amount of antimony oxide, as well as through the Raman Spectroscopy, Scanning Electronic Microscopy images and Differential Scanning Calorimetry curves.

The glasses become dark as the amount of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  increases and through the heat treatment, simultaneously to the reduction of Te. Raman and X-ray diffraction measurements show the darkening of the studied samples, revealing the photosensitivity of the  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$  system. Through the heat and spectroscopic study performed in the obtained samples it was possible to understand the structural process and crystallized phases which happened in different glasses.

**Keywords:** Tellurite Glasses, Oxidation, Reduction, Crystalline phase transition, metal-glass composites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Representação estrutural de um cristal hipotético e de uma estrutura não cristalina do vidro.....	15
Figura 2-Estrutura cristalina da Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ).....	16
Figura 3-Esquema de transformação vítrea.....	17
Figura 4-Estrutura cristalina do óxido de telúrio.....	21
Figura 5- Representação das pontes $\text{Te}-\text{axO}_{\text{eq}}-\text{Te}$ .....	23
Figura 6-Representação da estrutura da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ .....	24
Figura 7-Ilustração das unidades estruturais $\text{TeO}_4\text{E}$ , $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$ e $\text{TeO}_3\text{E}$ .....	25
Figura 8-Representação cristalina das fases do óxido de antimônio.....	26
Figura 9-Representação Estrutural da fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ .....	27
Figura 10-Cadeia polimérica do polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ .....	29
Figura 11-Estrutura cristalina do Telúrio.....	30
Figura 12-Esquema do processo de preparação dos vidros.....	32
Figura 13-Difração de raios X das amostras de óxido de antimônio tratadas termicamente. ..	36
Figura 14-Espectro Raman das amostras de óxido de antimônio tratadas termicamente. ....	37
Figura 15-Domínio Vítreo do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ .....	39
Figura 16-Imagem dos vidros $(1-x-y)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-y\text{TeO}_2$ .....	40
Figura 17-Curvas DSC dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	41
Figura 18-Imagem por Microscopia Eletrônica da amostra $0,6\text{TeO}_2 - 0,4\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	43
Figura 19- Padrões de difração de raios X dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	44
Figura 20-Espectro Raman dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	45
Figura 21-Proposta de coordenação do óxido de antimônio à rede vítrea do $\text{TeO}_2$ .....	47
Figura 22-Imagem dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ com $x \geq 0,2$ .....	48
Figura 23-Espectro Infravermelho dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	49
Figura 24-Imagem dos vidros $x = 0,1$ tratados termicamente à $331^\circ\text{C}$ .....	51
Figura 25-Curvas DSC do vidro $x = 0,1$ e das amostras tratadas termicamente.....	52
Figura 26-Difração de Raios X do vidro $x = 0,1$ e das amostras tratadas termicamente.....	53
Figura 27-Difração de Raios X das amostras TT5 e TT6.....	54
Figura 28-Espectros UV-visível das amostras TT1, TT2, TT3 e TT4.....	55
Figura 29-Espectros Raman do vidro $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ tratado termicamente.....	57
Figura 30-Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra TT4.....	59
Figura 31-Espectro Infravermelho do vidro $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ e das amostras tratadas TT1, TT2 e TT4.....	60
Figura 32- Espectro Infravermelho das amostras TT5 e TT6.....	61
Figura 33-Imagem do vidro $x = 0,1$ .....	63
Figura 34-Espectro Raman do vidro $x=0,1$ em 532 nm e 633 nm.....	64
Figura 35-Espectro do vidro $x = 0,1$ na região entre 250 e $220\text{ cm}^{-1}$ .....	65
Figura 36-Espectro Raman do vidro $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ obtido em intervalos de tempo de 15 minutos sob incidência do laser de 532nm.....	66
Figura 37-Curvas DSC dos vidros $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$ com $y = 0.1$ .....	68
Figura 38-Variação da temperatura de transição vítrea com a composição nos vidros $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$ com $y = 0,1$ .....	69

Figura 39-Difração de Raios X dos vidros com $y = 0,1$ .....	70
Figura 40-Espectro Raman dos vidros $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$ com $y = 0,1$ .....	71
Figura 41-Espectro Raman da esfera de Telúrio .....	73
Figura 42-Difração de raios X do vidro $0,6\text{NaPO}_3 - 0,3\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$ tratado termicamente por 15 e 20 minutos. ....	75
Figura 43-Vidro $x = 0,3$ e $x = 0,3$ tratado termicamente por 15 minutos e 20 minutos .....	76
Figura 44-Vidro $x = 0,4$ e $x = 0,4$ tratado termicamente por 15 minutos .....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tratamento térmico do Óxido de Antimônio. ....	35
Tabela 2- Atribuição vibracional dos espectros Raman das amostras tratadas na região abaixo de $470\text{cm}^{-1}$ .....	37
Tabela 3- Parâmetros térmicos dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ . ....	42
Tabela 4- Atribuição vibracional dos espectros Raman dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	46
Tabela 5- Atribuição vibracional dos espectros Infravermelho dos vidros $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ . .....	50
Tabela 6- Temperaturas e tempos utilizados nos tratamentos térmicos do vidro $0,9\text{TeO}_2-$ $0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ . ....	51
Tabela 7- Atribuição vibracional dos espectros Infravermelho das amostras tratadas .....	62
Tabela 8- Temperaturas e tempos utilizados nos tratamentos térmicos do vidro $0,6\text{NaPO}_3 -$ $0,3\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$ e $0,5\text{NaPO}_3 - 0,4\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$ . ....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V<sub>x</sub>T – Variação do volume em relação à temperatura

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC – Differential Scanning Calorimetry – Calorimetria Exploratória Diferencial.

T<sub>f</sub> – Temperatura de Fusão

T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítreas

IV – Infravermelho

UV – Ultravioleta

SEM/EDS - Scanning Electron Microscopy/Energy-dispersive X-ray spectroscopy -  
microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

UFJF – Universidade Federal de Juiz de Fora

UFSJ – Universidade Federal de São João del Rei

DRX – Difração de raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

v<sub>sim</sub> – estiramento vibracional simétrico

v<sub>ass</sub> – estiramento vibracional assimétrico

v – estiramento vibracional

$\Delta T = T_x - T_g$  – Parâmetro de estabilidade térmica

T<sub>p</sub> – Temperatura do pico de cristalização ou fusão

T<sub>x</sub> – Temperatura do início de cristalização

Mol% - Unidade de concentração em porcentagem de mols.

x, y – Frações molares.

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1	VIDROS .....	14
1.1.1	<b>Propriedades dos vidros de teluritos</b> .....	20
1.2	ÓXIDOS DE TELÚRIO.....	20
1.3	ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO.....	25
1.4	POLIFOSFATO DE SÓDIO .....	28
1.5	TELÚRIO .....	30
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	31
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	31
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
3	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	32
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	35
4.1	ESTUDO TÉRMICO DO ÓXIDO DE ANTIMÔNIO. ....	35
4.1	SISTEMA $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ .....	38
4.2	VIDROS BINÁRIOS $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	40
4.2.1	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	40
4.2.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (SEM-EDS)</b> .....	42
4.2.3	<b>Difração de Raios X</b> .....	43
4.2.4	<b>Espectroscopias Raman e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho</b> .....	44
4.2.5	<b>Vidro binário <math>x = 0.1</math></b> .....	50
4.2.5.1	<i>Tratamentos térmicos no vidro binário <math>x = 0,1</math></i> .....	50
4.2.5.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> . ....	52
4.2.5.3	<i>Difração de raios X</i> . ....	53
4.2.5.4	<i>Espectroscopia de Absorção no UV-Visível</i> .....	55
4.2.5.5	<i>Espectroscopia Raman e de Absorção no Infravermelho</i> . ....	56
4.2.5.6	<i>Fotosensibilidade do vidro <math>x = 0,1</math></i> .....	63
4.3	VIDROS TERNÁRIOS $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$ .....	67
4.3.1	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> . ....	67
4.3.2	<b>Difração de raios X</b> . ....	69
4.3.3	<b>Espectroscopia Raman</b> . ....	71
4.3.4	<b>Tratamento térmico do vidro <math>(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2</math></b> .....	74
4.3.4.1	<i>Difração de raios X</i> .....	74
4.3.4.2	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	75
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	78
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	80

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 VIDROS

Vidros são materiais conhecidos há bastante tempo e estão entre os materiais mais antigos feitos pelo homem. Devido a características extremamente interessantes dos materiais vítreos, quase sempre há a possibilidade de utilização desses materiais nos mais variados contextos. Por serem vastamente utilizados os vidros fazem parte da paisagem ao nosso redor. Vidros são produzidos desde o início da civilização e desde então, várias pesquisas foram realizadas a fim de se obter materiais mais resistentes e com vasta aplicabilidade bem como entender sua estrutura e definição. Atualmente as pesquisas têm sido concentradas em vidros a base dos mais variados óxidos e também, os vidros a base de haletos, calcogenetos e calcohaletos (ALVES, 2001).

Quanto à definição de vidros, a primeira conhecida é a de Michael Faraday que o define como “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” (FARADAY, 1830) (ALVES, 2001). Em 1932, Zachariassen propõe uma definição em que diz que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade translacional” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente” (ZACHARIASEN, 1932).

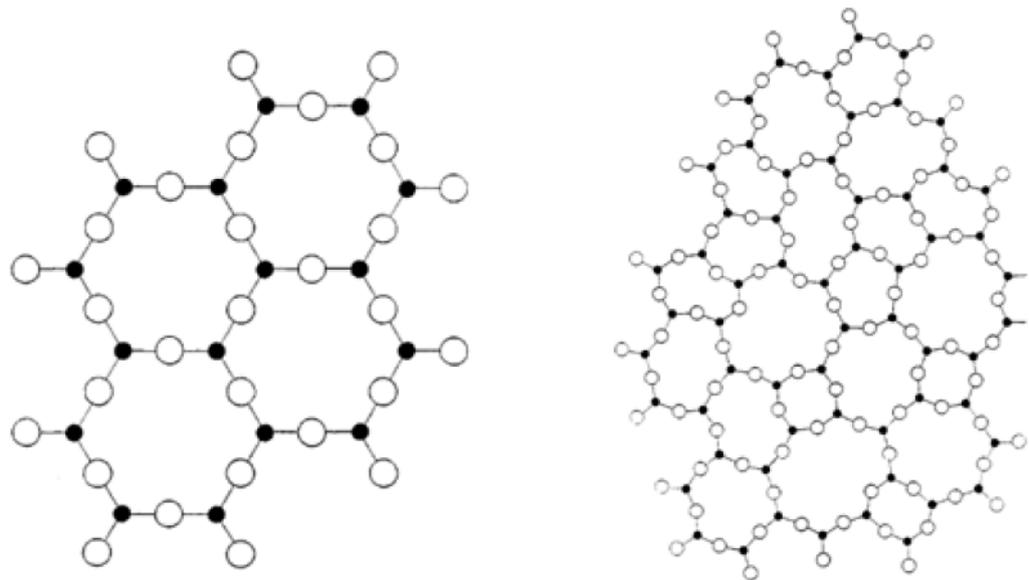
Algumas expressões utilizadas na definição de vidros, como sólido não-cristalino, sólido amorfo e material vítreo, no ponto de vista termodinâmico, não podem ser utilizadas como sinônimas visto que, um sólido não cristalino pode ser dividido em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Todos os vidros são amorfos, mas nem todas as substâncias amorfas são vidros. “Amorfo” descreve todos os sólidos cujas propriedades não mostram direção preferencial e são substâncias isotrópicas, como gases e líquidos. (FELTZ, 1993).

Ao considerar o aspecto termodinâmico, por definição, vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea (GUTZOW, 1995) (ALVES, 2001). Qualquer material que possa ser descrito como um material inorgânico, orgânico ou metal, que tenha estrutura molecular ou atômica de um líquido, viscosidade de um sólido (aproximadamente  $10^{12}$  Poise) e que exiba o fenômeno de transição vítrea, é um vidro.

Sólidos vítreos ou amorfos podem ser obtidos a partir do estado líquido, de materiais fundidos ou soluções, ou a partir da fase gasosa, desde que seja prevenida a formação do arranjo periódico das unidades estruturais através dos processos de nucleação e cristalização.

Vidros podem ser obtidos também, através de outros processos como, deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros. A Figura 1 mostra a representação estrutural de um cristal hipotético e a de uma estrutura não cristalina de um vidro (ZACHARIASEN, 1932).

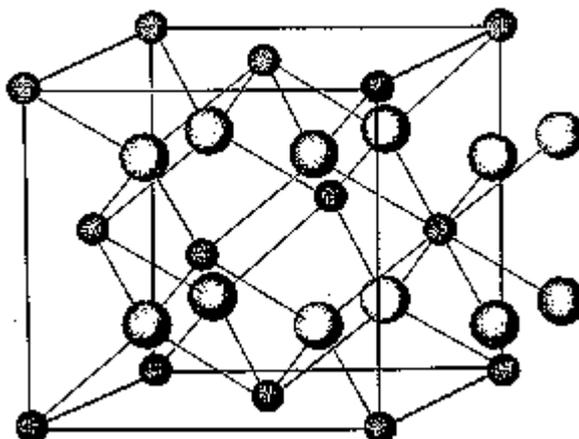
Figura 1-Representação estrutural de um cristal hipotético e de uma estrutura não cristalina do vidro



Fonte: ZACHARIASEN, 1932

A ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional vítrea é o fator de diferenciação estrutural entre um cristal e um vidro. É importante notar que a estrutura a curto alcance do vidro se mantém inalterada frente à estrutura do cristal. Existem relatos sobre a existência de anti-vidros, que possuem o tipo de estrutura do  $\text{CaF}_2$  por exemplo, a substância metaestável  $\text{SrTe}_5\text{O}_{11}$ , preparada por resfriamento do material fundido (FELTZ, 1993). Eles são caracterizados pela variação randômica de sua ordem a curto-alcance. A Figura 2 mostra a estrutura cristalina da Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  são representados pelas esferas maiores e os íons  $\text{F}^-$ , pelas esferas menores

Figura 2-Estrutura cristalina da Fluorita ( $\text{CaF}_2$ )

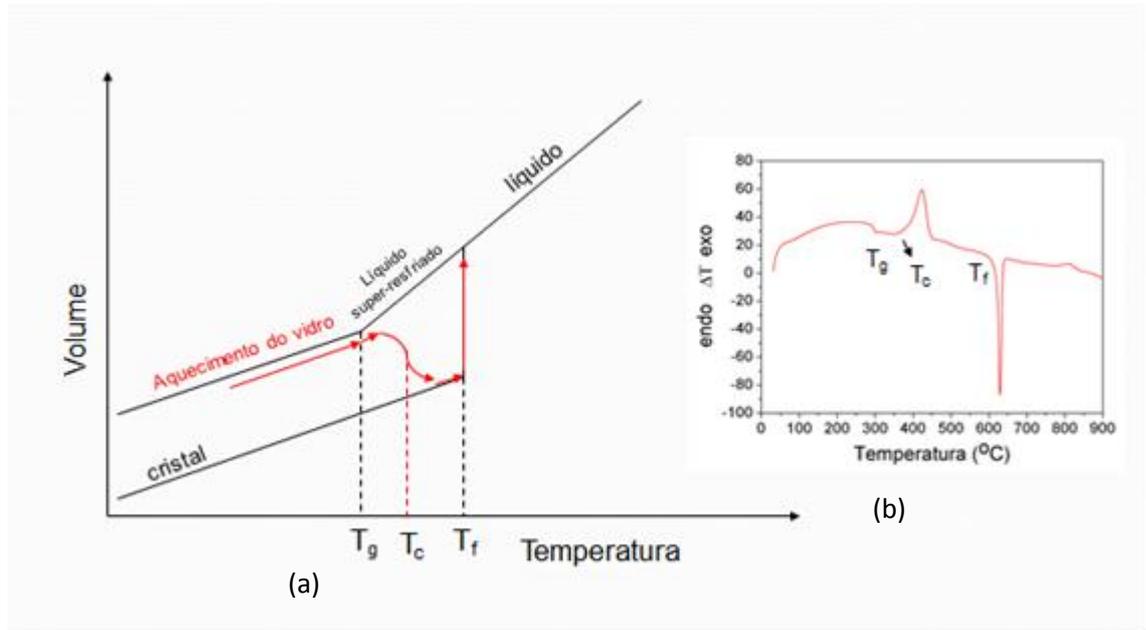


Fonte: KLEIN & HURLBUT, 1993

Na estrutura do  $\text{SrTe}_5\text{O}_{11}$ , os átomos de Telúrio e Estrôncio estão randomicamente distribuídos sobre as posições do Cálcio e os átomos de Oxigênio sobre as posições dos átomos de Flúor na estrutura da Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). Este alto grau de desordem a curto-alcance contrasta com a pronunciada ordem a longo-alcance nos chamados anti-vidros (FELTZ, 1993).

O problema na preparação do vidro a partir do material fundido é manter a homogeneidade e o estado isotrópico do material fundido durante o resfriamento, o que significa que a nucleação e o crescimento do cristal devem ser suprimidos. Se o resfriamento do material fundido for rápido o suficiente para que não haja tempo de ocorrer uma reorganização da estrutura atômica, levando à cristalização, obtém-se então um sólido amorfo, sem estrutura regular a médio e longo alcance. A Figura 3 (a) representa um gráfico Volume x Temperatura ( $V \times T$ ), que esquematiza a transformação vítrea e a Figura 3 (b) mostra como esta transformação para o estado vítreo pode ser monitorada por uma curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), quando o vidro é aquecido.

Figura 3-Esquema de transformação vítrea



(a) Esquema de transformação vítrea via resfriamento do líquido; (b) curva DSC indicando as temperaturas características do vidro.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Na Figura 3(a) observa-se o aumento progressivo do volume do cristal quando este é aquecido até a temperatura de fusão  $T_f$ . Na fusão o volume aumenta rapidamente sem que haja variação na temperatura, até que aconteça a fusão completa do material. Após este processo, o volume do líquido aumenta de acordo com o aumento da temperatura. Se o sistema é resfriado, normalmente ele faz o caminho contrário e o líquido cristaliza, com possíveis processos de super-resfriamento. A região de super-resfriamento pode ser estendida com o aumento da velocidade do resfriamento, o que é acompanhado pelo rápido aumento da viscosidade até a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na qual o líquido super-resfriado atinge a viscosidade de sólido. Assim, quando o resfriamento é rápido o suficiente para que o líquido super-resfriado não tenha tempo para cristalizar, o rápido aumento da viscosidade leva à formação do material vítreo em  $T_g$ . A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) depende de fatores tais como a velocidade de resfriamento, e composição do material, onde a presença do modificador da rede vítrea pode aumentar ou diminuir a conectividade da rede influenciando diretamente no valor da temperatura em que ocorre a transição vítrea.

Com o aquecimento do vidro observa-se o aumento no volume do material com o aumento da temperatura. Em  $T_g$ , o material começa a amolecer progressivamente passando pela região de líquido super-resfriado, fato este que pode ser observado na mudança da linha

de base (mudança na capacidade calorífica) na curva DSC da Figura 3 (b), em  $T_g$ . Neste momento as moléculas podem se organizar e a cristalização ocorre em  $T_c$ , levando à liberação do calor latente de cristalização, caracterizado pelo pico exotérmico na curva DSC. Depois de cristalizado o material funde em  $T_f$ , aparecendo então o pico endotérmico referente à fusão do cristal na curva DSC.

Quanto à capacidade de formar vidros, as primeiras teorias sobre formação vítrea que foram desenvolvidas concentravam-se em duas abordagens: estrutural, investigando a capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais dos formadores de vidros clássicos, como por exemplo a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e cinética, mais moderna, estudando a transformação vítrea como sendo a capacidade de todo e qualquer material, desde que hajam condições adequadas de preparação, evitando a cristalização. Tais teorias foram estendidas a outros compostos com o avanço dos estudos.

A teoria estrutural de vidros se baseava na tendência de formação vítrea devido a pequenas variações de ângulos e comprimentos de ligação química a partir da segunda esfera de coordenação. Deste modo, a capacidade da substância em assumir estas variações em meio à viscosidade alta o suficiente para que as unidades formadoras não se ordenem em um arranjo cristalino, se relaciona diretamente com a facilidade de formar vidro. Goldshimidt (1926) observou que óxidos de fórmula geral  $R_nO_m$  formam vidros mais facilmente quando a razão entre os raios iônicos dos cátions e dos oxigênios se encontram entre 0,2 e 0,4, razão esta que tende a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, portanto, configuração tetraédrica (ALVES, 2001) (GOLDSHIMIDT, 1926).

Zachariasen (1932) foi além ao notar que estes compostos formadores de vidros possuíam a capacidade de formar cadeias dispostas em um conjunto de tetraedros conectados entre si pelos vértices sem possuírem, no entanto, simetria e periodicidade. A formação das cadeias seria condição fundamental para existência de um vidro. Como conclusão, Zachariasen (1932) estabeleceu que: 1) Nenhum átomo de oxigênio deveria estar ligado a mais que dois cátions da rede, já que as coordenações de maior ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio. 2) Vidros conhecidos até então eram formados apenas por cátions de coordenação triangular ou tetraédrica e que os cátions presentes na estrutura deveriam estar mais afastados o possível um do outro, ou seja, o número de oxigênio ao redor do cátion deveria ser pequeno e os poliedros deveriam ser ligados através dos vértices e nunca por face ou arestas. 3) O caráter tridimensional da rede

vítrea, ou seja, os poliedros se ligam através dos três vértices (ALVES, 2001) (ZACHARIASEN, 1932).

Stanworth (1952) justificou o papel dos diferentes cátions em um vidro misto e propôs que cátions ligados ao oxigênio via ligação 50% iônica-50% covalente atuariam como formadores da rede. Cátions com eletronegatividade baixa, formando ligação fortemente iônica com oxigênio, atuariam como modificadores da rede, visto que causariam descontinuidade da rede (quebra da rede) Por fim, cátions que não possuíam facilidade em formar vidros quando isolados, mas que, ao misturar-se com formadores típicos, entrariam na rede tridimensional, sendo classificados como intermediários (ALVES, 2001) (STANWORTH, 1952).

Do ponto de vista cinético, a capacidade de formação de vidro se relaciona com a resistência do sistema à cristalização durante o resfriamento do material fundido. O fenômeno de cristalização se dá em dois processos: nucleação, que acontece quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos e crescimento cristalino, cuja importância está no fato de que se os núcleos não possuem tamanho relevante, não serão detectados e o sistema ainda poderá ser considerado como vítreo. Assim, as velocidades de nucleação, crescimento e resfriamento determinam se um vidro é ou não formado.

A viscosidade do material fundido é também um fator importante na formação vítrea. Quando o material fundido apresenta viscosidade alta na temperatura de fusão ou apresenta variação rápida da viscosidade com a temperatura, a cristalização é dificultada. A estabilidade do vidro se relaciona com a resistência à cristalização quando o vidro é aquecido. Esta estabilidade pode ser mensurada através da diferença entre os valores da temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea, e este valor varia com a composição química do sistema e também das taxas de aquecimento e resfriamento em que o material seja submetido. Esta faixa de temperatura ( $T_x - T_g$ ) é importante em processos de modelagem e manipulação dos vidros, como na produção de lentes e fibras ópticas.

Os mais importantes formadores de vidros são os óxidos. A combinação entre vários óxidos, metálicos ou não, leva a uma grande variedade de vidros com propriedades muito interessantes. Tradicionalmente, vidros óxidos são obtidos a partir dos materiais fundidos. Tanto para vidros óxidos ou para qualquer outro sistema, a escolha do material do cadinho, onde os materiais precursores geralmente são homogeneizados e fundidos, é de suma importância. Alguns cadinhos não garantem resistividade química devido à possível interação com o material fundido, sob alta temperatura. Outra dificuldade frequentemente encontrada na

produção de vidros é a volatilização de certos componentes, o que pode gerar gradientes de concentração no produto fundido.

Materiais vítreos contendo como componente principal o Óxido de Telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) são chamados vidros de teluritos. Estes vidros têm sido estudados desde 1834, quando Berzelius observou que o óxido de telúrio podia formar vidros binários com a adição de óxidos metálicos como,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ , etc. Desde então várias investigações têm sido feitas a fim de se determinar a região de formação vítrea dos vidros teluritos em diferentes sistemas, binários e ternários, bem como estudar as propriedades físicas e químicas como ópticas, mecânicas, etc. (CASSANJES, 2003) (BERZELIUS, 1834).

### 1.1.1 Propriedades dos vidros de teluritos

Atualmente, vidros de teluritos (vidros onde o material em maior quantidade na composição formadora do material é o  $\text{TeO}_2$ ) têm despertado bastante interesse devido às suas características químicas e físicas, como propriedades dielétricas (incluindo alta hiperpolarizabilidade) (NOGUERA, 2003) e semicondutoras, alto índice de refração, boa transmitância infravermelha, baixas temperaturas de fusão e transição vítrea, alta estabilidade química e térmica, alta resistência à cristalização. Essas características parecem ser muito promissoras para a tecnologia de projetos em óptica não linear (ERSUNDU, 2012).

Nas próximas seções serão discutidas as principais características estruturais e termodinâmicas das diferentes formas do Óxido de Telúrio, Óxido de Antimônio e do Polifosfato de Sódio, utilizados na síntese dos vidros deste trabalho.

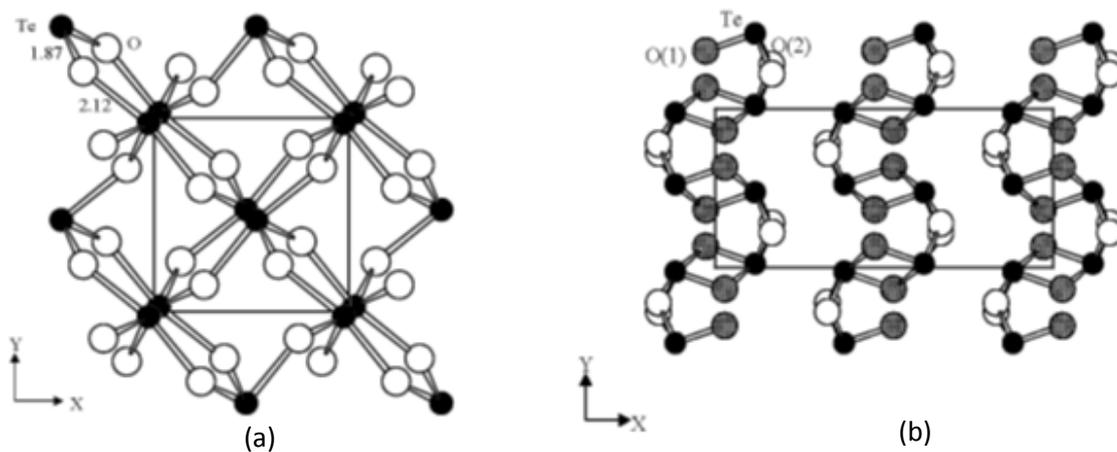
## 1.2 ÓXIDOS DE TELÚRIO

O Dióxido de Telúrio pertence a um grupo de compostos que possuem par de elétrons não ligantes em sua camada de valência o que os tornam assimétricos devido ao efeito estérico causado pelo par eletrônico (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000). A organização atômica a curto alcance destes compostos é complicada, o que faz com que a primeira esfera de coordenação destes seja assimétrica e variável e, por este motivo, há polimorfismo no composto  $\text{TeO}_2$  (NOGUERA, 2003). Na constituição dos cristais do  $\text{TeO}_2$  há a formação de cavidades, túneis ou planos, nos quais o par de elétrons fica localizado de modo a minimizar a interação entre estes e os elétrons dos outros elementos da vizinhança (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000).

O  $\text{TeO}_2$  é um sólido cristalino branco, de ponto de fusão igual a  $733^\circ\text{C}$  e que se encontra em duas formas mais estáveis: a  $\alpha\text{-TeO}_2$  (paratelurita) e a  $\beta\text{-TeO}_2$  (telurita), mineral natural raro (CASSANJES, 2003). A forma polimórfica natural  $\beta\text{-TeO}_2$  se transforma irreversivelmente, à  $600^\circ\text{C}$ , na fase  $\alpha\text{-TeO}_2$ , que é a fase mais estável à temperatura e pressão ambiente (NOGUERA, 2003a). Atualmente, outra fase do óxido de telúrio tem sido estudada, a  $\gamma\text{-TeO}_2$ , que é formada a partir do vidro  $\text{TeO}_2$ .

A fase  $\alpha\text{-TeO}_2$ , de simetria tetragonal, possui estrutura tridimensional em que o átomo de telúrio está ligado a quatro átomos de oxigênio, formando uma rede em que as unidades  $\text{TeO}_4$  se ligam pelas extremidades (vértices) do poliedro, via ligação entre um átomo de oxigênio e dois átomos de telúrio ( $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$ ). A fase  $\beta\text{-TeO}_2$ , de simetria ortorrômbica, possui estrutura em camadas fracamente ligadas umas as outras, formando uma estrutura bidimensional constituída por anéis de dois e seis membros, visto que as unidades  $\text{TeO}_4$  se ligam através das arestas do poliedro. Desta forma, a estrutura da fase  $\beta\text{-TeO}_2$  se parece com um cristal molecular (CERIOTTI, 2006). A Figura 4 mostra a estrutura cristalina das fases  $\alpha$  e  $\beta\text{-TeO}_2$ (NOGUERA,2003).

Figura 4-Estrutura cristalina do óxido de telúrio



(a) Estrutura da fase  $\alpha\text{-TeO}_2$ ; (b) Estrutura da fase  $\beta\text{-TeO}_2$

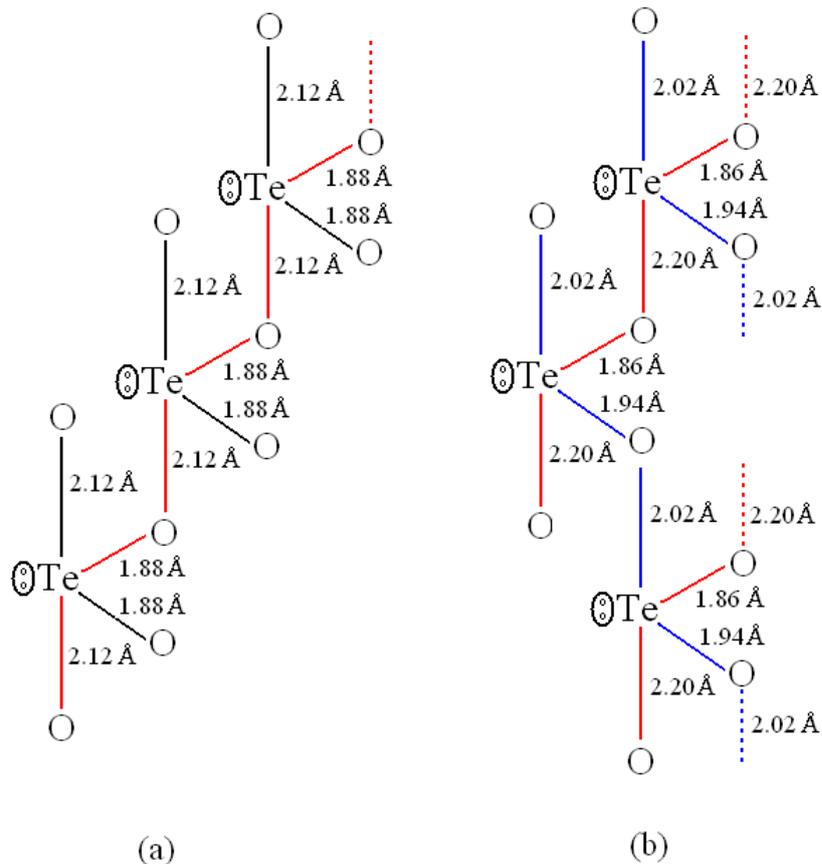
Fonte: NOGUERA, 2003.

A estrutura básica do  $\text{TeO}_2$  é constituída por uma bipirâmide trigonal  $[\text{TeO}_4\text{:E}]$  (onde E representa o par de elétrons não ligados  $5s^2$ ), ligada por vértices no  $\alpha$ - e  $\gamma\text{-TeO}_2$  e por arestas no  $\beta\text{-TeO}_2$  (CASSANJES, 2003); (SOURI, 2003); (CHARTON, 2003); (ERSUNDU, 2012).. Nessa estrutura bipiramidal trigonal, o telúrio está localizado no centro, apresentando dois átomos de oxigênio axiais e dois átomos de oxigênio equatoriais, sendo que a terceira posição

equatorial é ocupada pelo par de elétrons isolado. No  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> a distância da ligação Te-O é maior nas ligações axiais (2,12 Å) e menor nas ligações equatoriais (1,88 Å). Neste caso, o telúrio tem o número de coordenação igual a 4. O telúrio pode ainda assumir outros números de coordenação como, por exemplo, a coordenação 3.

A fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000); (NOGUERA, 2003);(CERIOTTI, 2006) tem sido estudada e nela uma ligação Te-O<sub>ax</sub> é mais curta que a outra (2,02 e 2,20 Å) assim como as duas ligações Te-O<sub>eq</sub> (1,86 e 1,94 Å). O  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> é formado a partir das mesmas unidades estruturais da fase  $\alpha$ , interconectadas via pontes Te<sub>-eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te, sendo que no  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> estas pontes são altamente *assimétricas* e formam um arranjo regular tridimensional, enquanto que na fase  $\gamma$ , as unidades TeO<sub>4</sub>E são alternadamente ligadas por pontes *simétricas* e *assimétricas* (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000), o que gera, então, uma rede cristalina de tendência a polimerização unidimensional, construída pelas pontes supracitadas, bem como por ligações Te-O terminais (NOGUERA, 2003), formando, assim, cadeias helicoidais. A Figura 5 mostra as diferenças estruturais entre as pontes assimétricas da fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> e das pontes simétricas e assimétricas da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>.

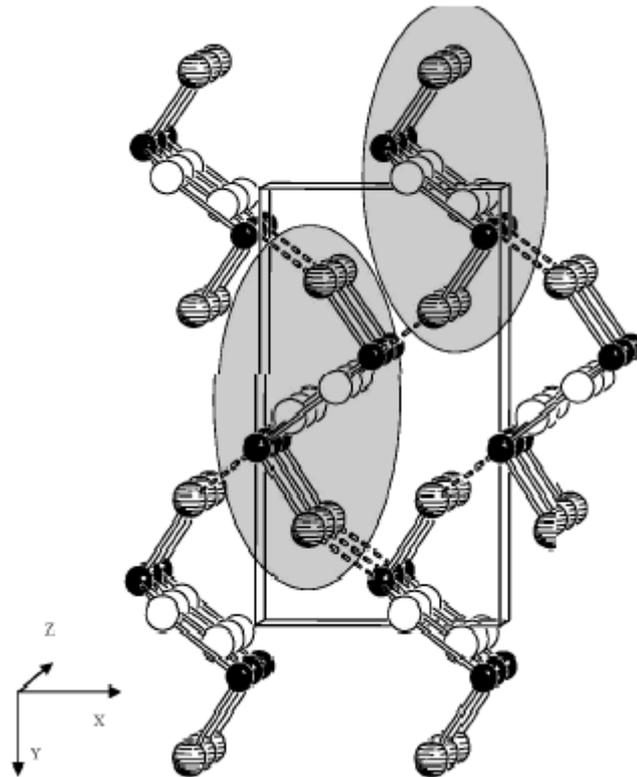
Figura 5- Representação das pontes  $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$



(a) Pontes  $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$  presentes na fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  e (b) pontes  $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$  na fase  $\gamma\text{-TeO}_2$   
 Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Entretanto a fase  $\gamma\text{-TeO}_2$  é formada apenas pela cristalização do vidro de  $\text{TeO}_2$  “puro” (quando a quantidade de modificador da rede vítrea é menor ou igual a 10% na composição final formadora do vidro) (NOGUERA, 2003). Durante o aquecimento do vidro de  $\text{TeO}_2$ , a fase  $\gamma\text{-TeO}_2$  é a primeira a cristalizar. Com o progressivo aquecimento, a fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  é cristalizada (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000). Pode-se monitorar esta evolução estrutural por difração de raios X. A Figura 6 representa a estrutura cristalina da fase  $\gamma\text{-TeO}_2$  onde pode ser observada a estrutura em cadeia do cristal.

Figura 6-Representação da estrutura da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>.



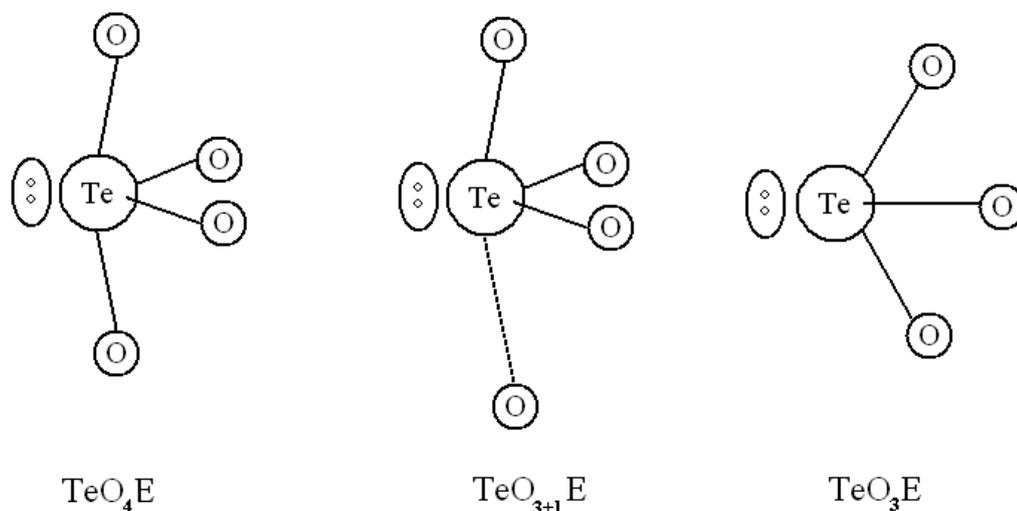
A região colocada em evidência mostra a estrutura helicoidal da cadeia da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>

Fonte: NOGUERA, 2003

Champarnaud-Mesjard (2000), através de medidas Raman de vidros de teluritos e das diferentes formas cristalinas do TeO<sub>2</sub>, propôs que a estrutura a curto alcance em torno dos átomos de telúrio em um vidro assemelha-se mais com o modelo polimerizado da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> do que com o caráter molecular da estrutura cristalina do  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, precursor do vidro (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000).

O TeO<sub>2</sub> é um formador de vidro condicional. O vidro de TeO<sub>2</sub> puro não é estável e cristaliza facilmente devido à presença do par de elétrons isolados na posição equatorial das unidades TeO<sub>4</sub>, o que dificulta o rearranjo estrutural necessário para a formação do vidro (SANTIC, 2008). Porém, a transformação para o estado vítreo pode ocorrer através da adição de um componente secundário (chamado modificador da rede vítrea) e condições de resfriamento adequados. Na presença de um modificador da rede vítrea, como o Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, há uma evolução estrutural do TeO<sub>2</sub>, onde acontece a redução do número de coordenação do telúrio, que vai de 4 para 3, passando por um valor intermediário 3+1 de acordo com o esquema abaixo:

Figura 7-Ilustração das unidades estruturais  $\text{TeO}_4\text{E}$ ,  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  e  $\text{TeO}_3\text{E}$



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

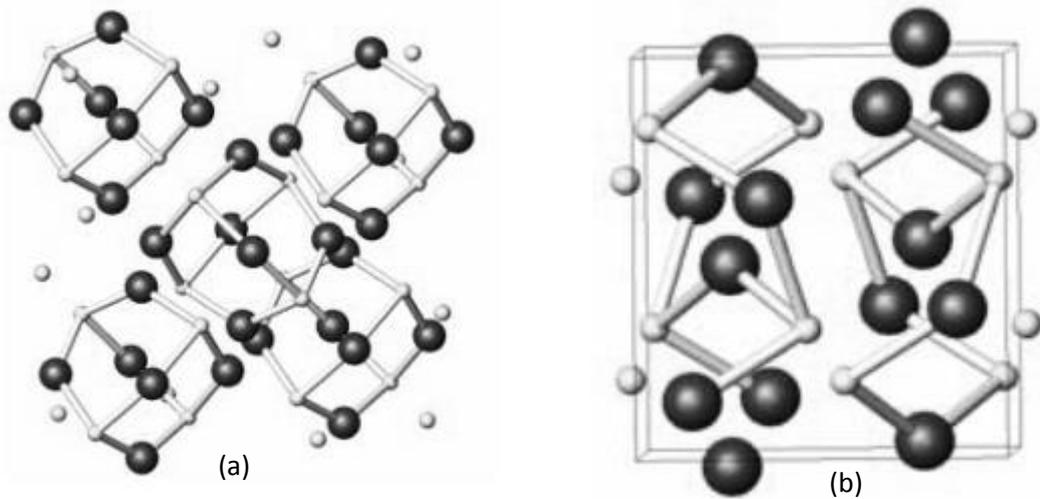
Esta evolução estrutural pode ser monitorada por espectroscopia Raman e Infravermelho, quando observa-se a diminuição da intensidade da banda marcadora do modo vibracional do  $\text{Te-O}_{\text{ax}}$  e o aumento da intensidade da banda marcadora referente ao modo vibracional  $\text{Te-O}_{\text{eq}}$  quando aumenta-se a concentração de modificadores na rede vítrea (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000); (NOGUERA, 2003); (CASSANJES, 2003); (SOURI, 2003); (CHARTON, 2003); (ERSUNDU, 2012). Portanto, a vitrificação do  $\text{TeO}_2$  é caracterizada pela redistribuição das intensidades nos espectros IV e Raman de dois arranjos espaciais (SOURI, 2003); (CHARTON, 2003).

### 1.3 ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO

Nos últimos anos, o óxido de antimônio tem sido amplamente utilizado nas pesquisas em nanotecnologia, na obtenção de nanopartículas de morfologia complexa, e aplicados como filtros UV, retardante de chamas de alta eficiência, materiais condutores, adesivos, pigmentos, entre outras aplicações (JAMAL, 2011); (CEBRIANO, 2012).

O  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é um sólido branco, de ponto de fusão  $656^\circ\text{C}$  e é encontrado em duas formas mais estáveis: a  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , fase cúbica chamada de senarmonita, e a fase  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , fase ortorrômbica chamada de valentinita. A Figura 8 mostra a estrutura cristalina das fases  $\alpha$  e  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$  (ORMAN, 2005).

Figura 8-Representação cristalina das fases do óxido de antimônio

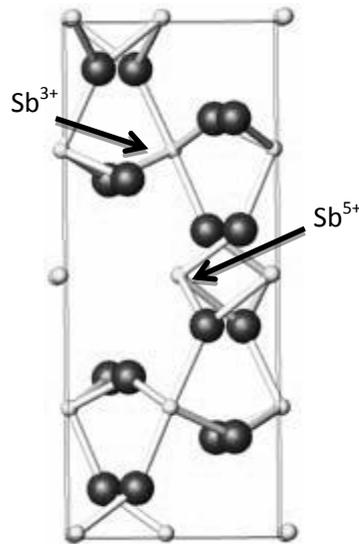


(a) Fase cristalina  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; (b) Fase cristalina  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . As esferas maiores representam os átomos de oxigênio e as esferas menores representam os átomos de antimônio no estado de oxidação 3+. Em ambas, as estruturas em torno dos átomos de antimônio é tetraédrica.

Fonte: ORMAN, 2005

Estas duas fases se interconvertem quando aquecidas (CODY, 1979). A fase cúbica ( $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , senarmonita) sofre uma transição de fase em torno de  $500^\circ\text{C}$  levando à fase  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , fase ortorrômbica chamada de cervantita, onde os átomos de antimônio ocupam sítios tetraédricos, assumindo o estado de oxidação 3+, e sítios octaédricos, onde o átomo de antimônio assume o estado de oxidação 5+. A Figura 9 representa a estrutura cristalina da fase  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Nesta estrutura, os átomos de  $\text{Sb}^{3+}$ , formadores dos sítios tetraédricos, acomodam o par de elétrons isolado em unidades  $\text{SbO}_4$  enquanto que os átomos de  $\text{Sb}^{5+}$ , formadores dos sítios octaédricos, unidades  $\text{SbO}_6$  (ORMAN, 2005).

Figura 9-Representação Estrutural da fase  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .



Os átomos  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Sb}^{5+}$  estão indicados na figura.

Fonte: ORMAN, 2005

Outra transição de fase acontece em  $700^\circ\text{C}$ , onde o  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  é convertido a  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , clinocervantita, fase monoclinica chamada de fase de alta temperatura. Finalmente, em  $1000^\circ\text{C}$ , obtém-se a fase  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , valentinita.

Ao se considerar a teoria estrutural de vidros proposta por Zachariasen (1932), que diz que um material bom formador de vidro é aquele que possui, entre outros requisitos, geometria tetraédrica (ZACHARIASEN, 1932), é de se esperar que senarmontita ( $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) seja boa formadora de vidro devido à sua estrutura tetrédrica. No entanto, vários trabalhos foram realizados a fim de se obter vidro de óxido de antimônio puro sem nenhum êxito, já que em várias tentativas em que se obtinha material vítreo a partir do óxido, através das caracterizações dos vidros obtidos, era constatada a presença de pequenas quantidades de contaminantes, como  $\text{SiO}_2$ , formador de vidro típico (ORMAN, 2005). Através da Figura 9 pode-se atribuir a dificuldade de formação de vidros de óxido de antimônio puro à presença de sítios octaédricos presentes na fase cristalina obtida quando o óxido é aquecido. Segundo Zachariasen (1932), a presença destes sítios dificulta o processo de vitrificação e estabilização da rede vítrea.

Outros fatores, como a intensa vaporização do óxido de antimônio durante a fusão do material na preparação de vidros, bem como a alta tendência à devitrificação ao se resfriar o material dificultam a síntese de vidros a partir de sistemas contendo grandes quantidades de

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém, através da seleção da composição do sistema, temperatura e tempo de fusão apropriados bem como condições de resfriamento adequadas, pode-se obter vidros estáveis e com propriedades físicas e químicas interessantes contendo consideráveis quantidades de óxido de antimônio (SOM, 2010).

Uma das propriedades do óxido de antimônio que tem sido amplamente explorada é seu potencial redutor ( $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ ,  $E^0 = 0,649 \text{ V}$ ) para a síntese de vidros contendo nanoestruturas em meio à matriz vítrea (SOM, 2010).

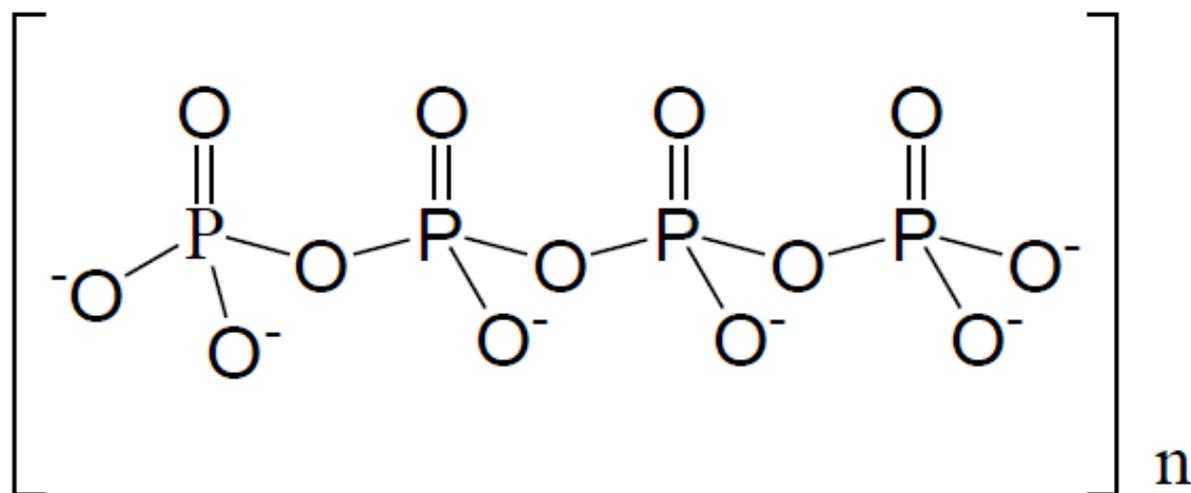
O processo de oxidação do  $\text{Sb}^{3+}$  para  $\text{Sb}^{5+}$  durante o aquecimento do material para a produção do vidro pode promover a redução de diferentes metais presentes na composição. Alguns trabalhos relatam a obtenção de nanopartículas (SOM, 2009a); (SOM, 2009b); (SOM, 2010); (SOM, 2009c) em vidros que tem como modificador da rede vítrea este óxido. Vidros contendo Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como modificador, dopados com íons terras-raras, tem sido utilizados, por exemplo, na obtenção de dispositivos ópticos, principalmente pela alta resistência mecânica, ampla janela de transmissão, alto índice de refração e propriedades ópticas não lineares (SOM, 2009a); (SOM, 2009b).

#### 1.4 POLIFOSFATO DE SÓDIO

O polifosfato de sódio ou sal de Graham, como é conhecido comercialmente, geralmente é classificado como um polímero inorgânico e também como fosfato condensado linear, já que a preparação do sal pode ser considerada como uma reação de condensação.

Os fosfatos são caracterizados por ligações P-O na qual o átomo de fósforo é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de oxigênio. Ligações covalentes entre oxigênio e fósforo, conectam entre si os tetraedros PO<sub>4</sub>, formando ânions fosfatos e um tetraedro PO<sub>4</sub> é conectado ao restante da estrutura por compartilhamento de no máximo três vértices já que a existência de uma ligação dupla P=O impede que a coordenação de outros átomos ao polifosfato seja dada através dos quatro átomos de oxigênio. Desta forma, os tetraedros PO<sub>4</sub> interagem quimicamente entre si, ocasionando a formação de estruturas preferencialmente lineares quanto à disposição das unidades poliméricas. A Figura 10 apresenta a cadeia polimérica do polifosfato de sódio (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.

Figura 10-Cadeia polimérica do polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$



Fonte: FRANCO, 2011

Os vidros de fosfato constituem uma classe especial de vidros com características muito interessantes e ocupam o terceiro lugar em ordem de importância tecnológica em relação aos vidros óxidos (ALMEIDA, 2006). A utilização de vidros de fosfato só é superada pelos vidros silicatos e boratos e por este motivo, têm sido alvo de intensos estudos devido às suas propriedades físicas superiores, como: alto coeficiente de expansão térmica, baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea, maior transmissão com relação à luz ultravioleta.

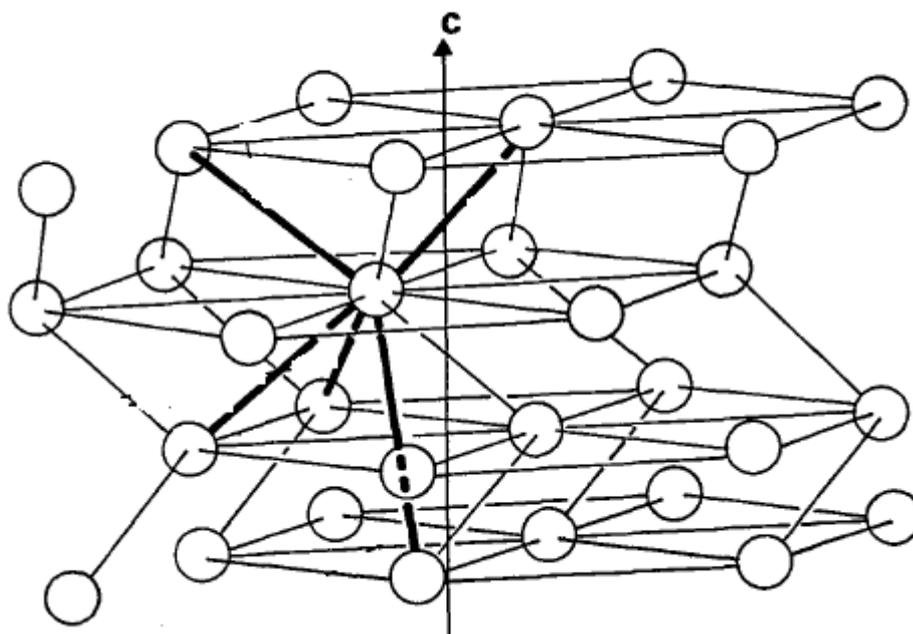
Entretanto, a baixa resistência química, alta higroscopicidade e volatilidade limitam a substituição de vidros convencionais por vidros de fosfato em um grande número de aplicações tecnológicas. Por esse motivo, até a década de 80, os vidros de fosfato não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados em aplicações que requeressem ambientes com baixa umidade relativa.

Há estudos que mostram a estrutura química de vidros dos sistemas  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  (WATANABE, 1972) e  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_4$  (WATANABE, 1973) e revelam que a coordenação dos átomos de antimônio à rede polifosfática se dá através dos átomos de antimônio no estado de oxidação 3+, o que corrobora as observações de Zachariasen (1932), que espécies tetraédricas são melhores formadores de vidros (ZACHARIASEN, 1932).

## 1.5 TELÚRIO

O Telúrio pertence a um grupo de materiais cristalinos de estrutura trigonal e sua rede é constituída por infinitas cadeias helicoidais, responsáveis pela característica unidimensional da rede, que formam um arranjo hexagonal (TORRIE, 1970). A Figura 11 mostra a estrutura cristalina do Telúrio, onde se pode observar que há três átomos de telúrio na célula unitária do cristal que fazem parte da cadeia infinita, paralela ao eixo c (CHERIN, 1967).

Figura 11-Estrutura cristalina do Telúrio



Fonte: CHERIN, 1967

No cristal, a distância da ligação Te-Te na mesma cadeia (2,86 Å) é menor que a ligação Te-Te entre cadeias vizinhas (3,46 Å). Isto implica que as interações entre as cadeias são mais fracas que as ligações Te-Te na mesma cadeia (TORRIE, 1970). As cadeias se interconectam via interações de Van der Waals o que poderia explicar o baixo ponto de fusão do telúrio, 452°C (VOLOSHINOV, 2008).

Devido às suas interessantes propriedades físicas e químicas como, fotocondutividade, resposta óptica não linear, etc. o telúrio pode ser utilizado em várias aplicações tecnológicas, por exemplo, sensores de gás, já que filmes finos de telúrio detectam gases tóxicos, como dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), propilamina, amônia (NH<sub>3</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), à temperatura ambiente. Telúrio também pode ser empregado em outras aplicações como mídias de armazenamento óptico, dispositivos termoelétricos e piezoelétricos, dispositivos fotocondutores, entre outras (HER, 2013).

**2. OBJETIVOS****2.1 OBJETIVOS GERAIS**

Este trabalho tem como objetivo estudar a evolução estrutural de vidros de teluritos, levando-se em consideração a presença de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como modificador da rede vítrea, bem como estudar os processos de oxi-redução durante a fusão do vidro, com a geração de partículas e telúrio em meio à matriz vítrea. O estudo do sistema proposto também levanta importantes questões no que diz respeito às propriedades espectroscópicas e possibilidade de aplicações em diversos ramos tecnológicos.

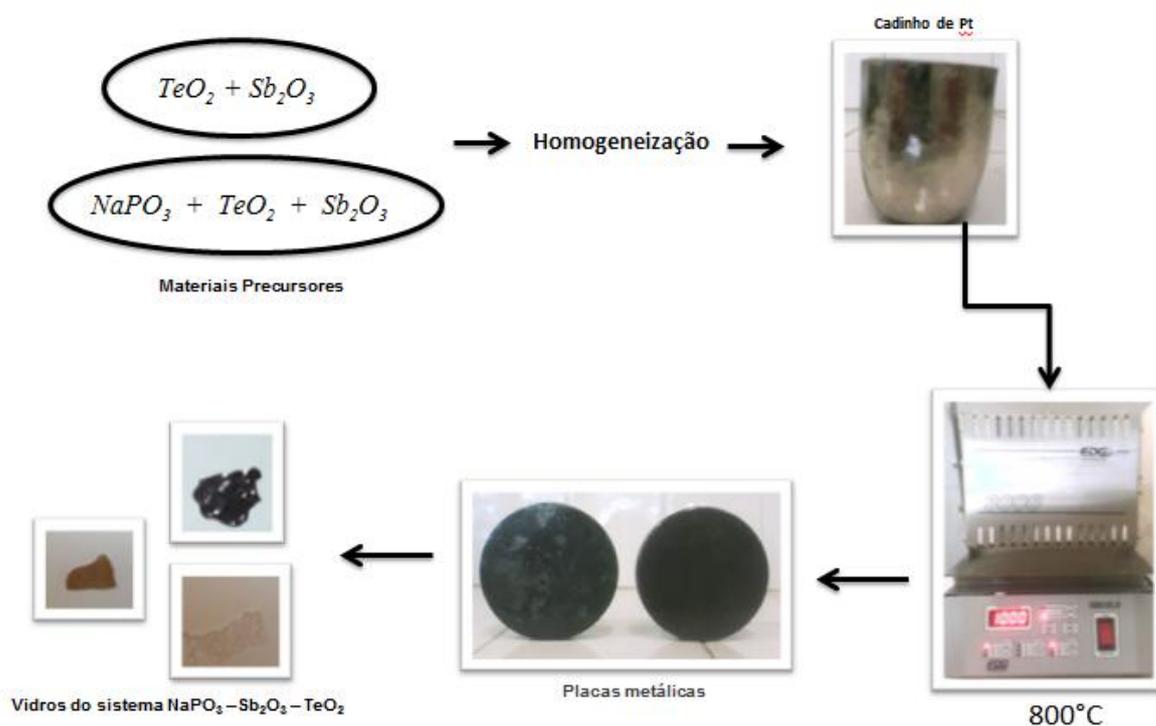
**2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudo das transições de fases do Óxido de Antimônio através do tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas.
- Estudo das composições formadoras de vidros do sistema binário  $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  e do sistema ternário  $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ , obtidos pela técnica de fusão do material seguida pelo rápido resfriamento do líquido, incluindo a determinação do diagrama ternário de fases formadoras de vidros;
- Investigação estrutural dos vidros obtidos através da análise térmica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): medidas das propriedades térmicas, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), podem revelar transformações da estrutura vítrea em função da composição;
- Estudo espectroscópico por espectroscopia Raman e Infravermelho: mudanças na intensidade das bandas referentes a modos vibracionais específicos revelam a mudança do arranjo estrutural a médio alcance de vidros de diferentes composições, promovendo assim, o estudo da influência do modificador da matriz vítrea;
- Estudos estruturais por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (SEM/EDS) e difração de Raios X;
- Estudo da obtenção de partículas de telúrio através da ação redutora do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , visto que este campo ainda é bem pouco explorado e merece atenção pela possibilidade de obtenção de novos compostos vítreos contendo grande variedade de partículas, podendo levar a uma série de novos materiais nanoestruturados, incluindo diferentes ligas metálicas com propriedades ainda a serem exploradas

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

A fim de obter a região de composições formadoras de vidro, as sínteses foram efetuadas com a fase do óxido de telúrio paratelerita,  $\alpha\text{-TeO}_2$ , e a fase do óxido de antimônio senarmontita,  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , utilizando materiais de alta pureza (99% min.) fundidos em cadinhos de platina, utilizando-se fornos mufla de altas temperaturas. As massas de precursores para a obtenção de diferentes composições molares foram calculadas, pesadas, misturadas e homogeneizadas em almofariz de ágata e levadas à fusão na temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 2 a 8 minutos, dependendo da composição. Em seguida o material fundido foi resfriado rapidamente pela compressão entre duas placas de aço. Através deste método de resfriamento os vidros foram obtidos na forma de lâminas de 1mm de espessura, aproximadamente. Os processos de fusão e resfriamento foram efetuados em capela de exaustão de gases como medida de segurança contra vapores tóxicos. A Figura 12 mostra de forma esquemática o processo de preparação de vidro.

Figura 12-Esquema do processo de preparação dos vidros



A homogeneização foi feita em almofariz de ágata. Foram obtidos vidros de diferentes colorações dependentes da composição do sistema.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O estudo da estrutura vítrea obtida, bem como as transformações que ocorrem durante a vitrificação foi realizado a fim de obter um melhor conhecimento sobre todos os processos de transformação e evolução estrutural dos precursores, como a mudança do estado de coordenação do telúrio e do antimônio, além da evolução das fases cristalinas associadas aos vidros.

As caracterizações foram efetuadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopias Raman, Infravermelho e UV-visível. Medidas de difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), e medidas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (SEM/EDS) foram efetuadas também no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ).

Para as análises térmicas realizadas na UFJF foi utilizado um equipamento TGA Shimadzu, modelo DSC-60 sob atmosfera de N<sub>2</sub> e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo Senterra e radiação excitante de 532 nm utilizando potência entre 5 e 10mW sendo feitos 20 ciclos a cada 5s. Espectros Infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR Bruker, modelo Alpha em pastilhas de KBr. Os difratogramas obtidos na UFJF foram coletados no difratômetro Bruker, modelo DaVinci, com radiação CuK $\alpha$ , tempo de coleta de 0,5s e passos a 0,01°/min.

As medidas de difração de Raios X obtidas na UFSJ foram efetuadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , tempo de coleta de 0,5s e passos a 0,01°/min.

Os espectros Raman obtidos no CETEM-RJ foram coletados em um espectrômetro Labram HR, com radiação excitante em 632,8 nm e laser He/Ne, na potência de 117mW com filtro variando entre 0 e 0,6, na região entre 100 e 1800 nm sendo feitos 12 ciclos a cada 2s.

Imagens de microscopia eletrônica, também obtidas no CETEM-RJ, foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800 acoplado. Este sistema conta com espectrômetro de energia dispersiva Bruker XFlash 4030, tecnologia SSD (silicon drift detector) que, com uma janela de 30 mm<sup>2</sup>, permite contagens da ordem de 150 kcps com tempo morto de 8 a 10%, e resolução espectral melhor que 137 eV para Mn K $\alpha$ . O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, e spot size de 5. As imagens do MEV foram geradas predominantemente por detector de elétrons retro-espalhados

(backscatter electrons detector - BSD), no qual os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura. Nas imagens composicionais os tons mais claros e escuros representam, respectivamente, as fases de pesos atômicos médios mais e menos elevados.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos no estudo do material precursor  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, senarmonita a fim de analisar seu comportamento frente ao aquecimento. Serão discutidos também os resultados dos vidros de composição binária TeO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sistema NaPO<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>.

##### 4.1 ESTUDO TÉRMICO DO ÓXIDO DE ANTIMÔNIO.

Quando submete-se o óxido de antimônio a aquecimento, transição de fases cristalinas ocorrem simultaneamente ao processo de oxidação do átomo de antimônio, que passa do estado de oxidação 3+ para o estado 5+. A fim de se obter a temperatura exata em que se ocorre as transições de fases, foi realizado o estudo do comportamento do óxido de antimônio frente a diferentes temperaturas.

Alíquotas de aproximadamente 5,0g de óxido de antimônio ( $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas pelo intervalo de tempo de 24h. Nas temperaturas acima do ponto de fusão da senarmonita,  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o procedimento se deu da mesma forma, porém utilizando maiores massas do óxido. Foram feitos tratamentos entre 300 e 1000°C, em intervalos de 100°C. O tratamento realizado em 800°C se deu aquecendo-se o  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 5 minutos e resfriando o material líquido por choque entre placas, mesmo procedimento utilizado na produção dos vidros em estudo neste trabalho. A tabela 1 apresenta as temperaturas em que houve transição de fase cristalina.

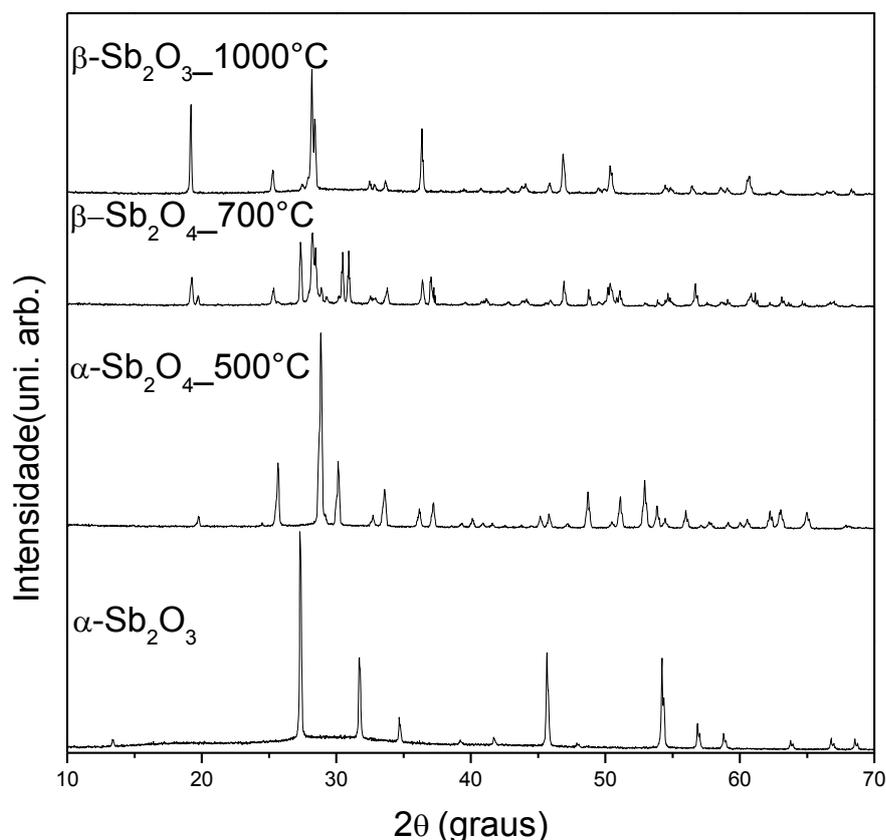
Tabela 1- Tratamento térmico do Óxido de Antimônio.

Amostra	Temperatura/ °C	Fase Cristalina
$\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Senarmonita $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _500°C	500	Cervantita $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _700°C	700	Clinocervantita $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _1000°C	1000	Valentinita $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras tratadas. Os padrões de difração foram comparados com o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Figura 13-Difração de raios X das amostras de óxido de antimônio tratadas termicamente.



O nome da amostra consiste na fase cristalina obtida e temperatura onde houve transformação de fase durante o aquecimento.

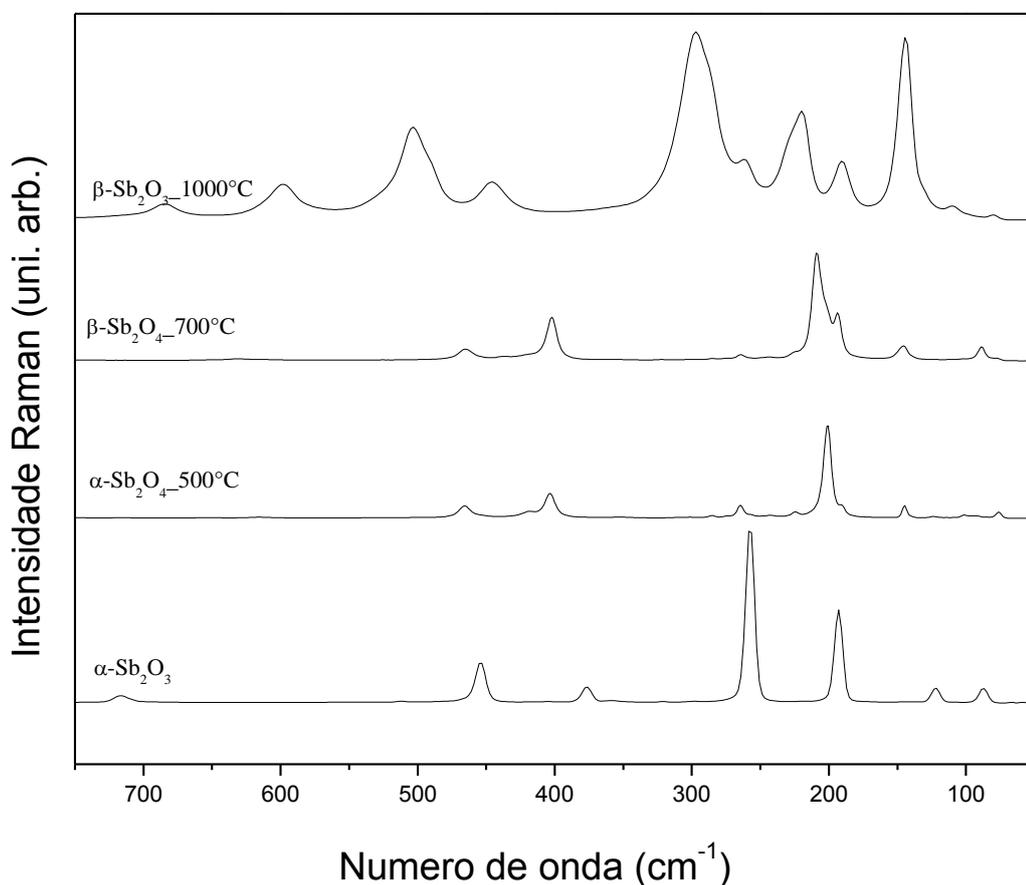
Fonte: ELABORDO PELO PRÓPRIO AUTOR

O difratograma da amostra  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4_{500^\circ\text{C}}$  mostra que quando o óxido de antimônio é aquecido a  $500^\circ\text{C}$  há a cristalização da fase cervantita ( $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ). O surgimento de sítios octaédricos (onde o átomo de antimônio possui número de oxidação 5+) quando a cervantita é cristalizada revela o processo de oxidação de parte dos átomos de antimônio no estado de oxidação 3+ no  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Essa transição de fases envolvendo um processo de oxidação em alta temperatura será explorado nesse trabalho, para a obtenção de partículas de Te pela redução do  $\text{TeO}_2$  durante a fusão.

Em  $700^\circ\text{C}$  observou-se através do difratograma da amostra  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4_{700^\circ\text{C}}$  (Figura 17) que a fase cristalizada é a fase de alta temperatura  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  chamada clinocervantita. Finalmente, em  $1000^\circ\text{C}$  o material apresenta-se fundido e seu resfriamento rápido gera a fase cristalina  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , valentinita, como observado no difratograma da Figura 13.

A Figura 14 apresenta o espectro Raman das amostras de óxido de antimônio tratadas termicamente. Os espectros observados reforçam os resultados obtidos na difração de raios-X dos tratamentos térmicos.

Figura 14-Espectro Raman das amostras de óxido de antimônio tratadas termicamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Tabela 2 mostra a atribuição das bandas observadas na região abaixo de 470  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros da Figura 14.

Tabela 2- Atribuição vibracional dos espectros Raman das amostras tratadas na região abaixo de 470 $\text{cm}^{-1}$  (REN, 2009)

Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional	Espécie
465	$\nu(\text{Sb}^{\text{III}}\text{-O-Sb}^{\text{V}})$	$\text{SbO}_4\text{-SbO}_6$ ( $\alpha$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ )
260	$\nu(\text{O-Sb}^{\text{III}}\text{-O})$	$\text{SbO}_4$
190	$\nu(\text{O-Sb}^{\text{III}}\text{-O})$	$\text{SbO}_4$
145	$\nu(\text{O-Sb}^{\text{III}}\text{-O})$	$\text{SbO}_4$

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

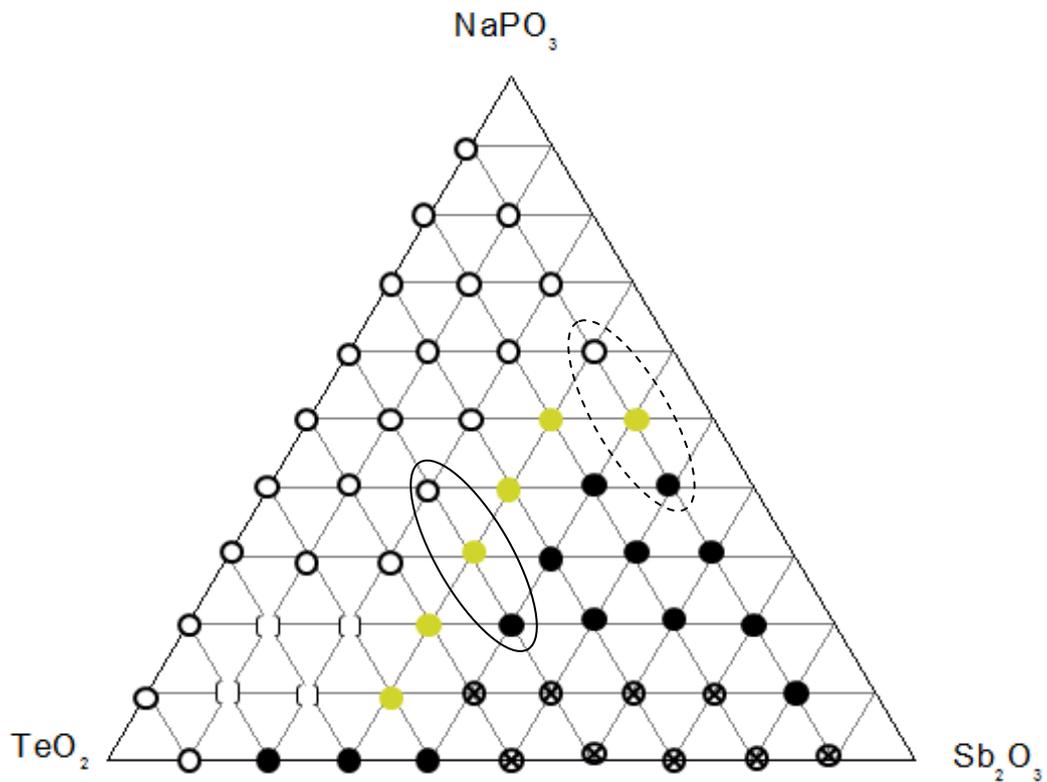
A presença de bandas na região entre 500 e 800  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de cadeias poliméricas formadas pelas ligações Sb-O que constituem o cristal do óxido de antimônio, sugerindo que estas características espectrais são controladas principalmente por estas cadeias poliméricas e fracamente controladas pelo grupo espacial do cristal e pela unidade de acoplamento de células unitárias (CODY, 1979).

#### 4.1 SISTEMA $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$

A Figura 15 mostra o domínio vítreo de acordo com as características visuais do sistema  $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ . Como nos vidros preparados há considerável mudança na cor com a variação da composição, o diagrama mostrado na Figura 15 também relaciona essas propriedades. Vidros incolores, marrons e pretos foram obtidos e estão representados na Figura 15 por círculos destas colorações. Os vidros de composição binária  $(1-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{TeO}_2$  são transparentes incolores, assim como os vidros ternários  $(1-x-y)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}y\text{TeO}_2$  contendo pequena quantidade de óxido de antimônio ( $x = 0,2 - 0,3$ ). Porém, com o aumento da quantidade de óxido de telúrio na composição, tais vidros tornam-se amarelados. Os vidros ternários cujas composições contêm óxido de antimônio em concentrações maiores que  $x = 0,3$  são pretos. Além disso, pela Figura 15 observa-se uma região de composições intermediárias, com  $x = 0,3 - 0,4$ , caracterizada por vidros de coloração marrom, que delimita o domínio entre os vidros transparentes incolores e os vidros pretos.

Vidros de composição binária  $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3$  também apresentam diferença de coloração. As possíveis diferenças, além da coloração, entre os vidros binários serão estudadas detalhadamente em seções posteriores.

Figura 15-Domínio Vítreo do sistema  $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$

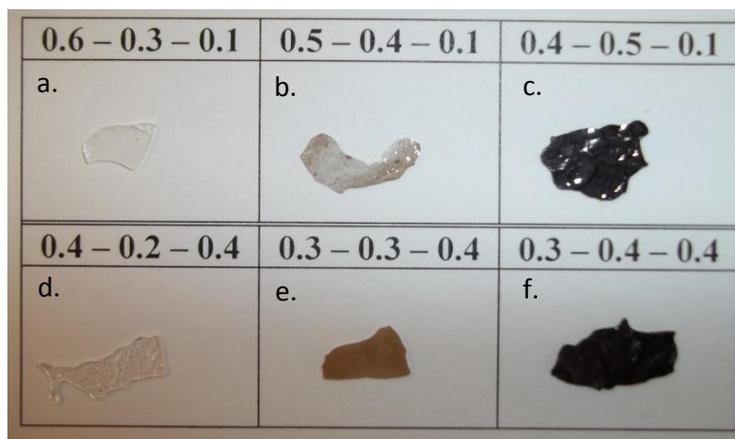


○ vidro incolor; ● vidro marrom; ● vidro preto; ⊗ não forma vidro; ( ) vidro não preparado. As composições circuladas serão discutidas na seção 4.3. Ver também

Figura 16.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 16 mostra a imagem de alguns dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}y\text{TeO}_2$  preparados evidenciando a variação da coloração dos vidros com a composição. Nesta figura os números indicados em cada amostra representam sua composição, onde há o aumento progressivo na concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $x$ . Por exemplo, a amostra 0,6-0,3-0,1 é aquela de composição  $0,6\text{NaPO}_3\text{-}0,3\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{TeO}_2$ , ou  $x = 0,3$  e  $y = 0,1$ .

Figura 16-Imagem dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-y\text{TeO}_2$ 

(a)  $x = 0,3$ ,  $y = 0,1$ ; (b)  $x = 0,4$ ,  $y = 0,1$  e (c)  $x = 0,5$ ,  $y = 0,1$  - vidros circutados com linha cheia na Figura 15. (d)  $x = 0,2$ ,  $y = 0,4$ ; (e)  $x = 0,3$ ,  $y = 0,4$  e (f)  $x = 0,4$ ,  $y = 0,4$  vidros circutados com linha pontilhada na Figura 15.

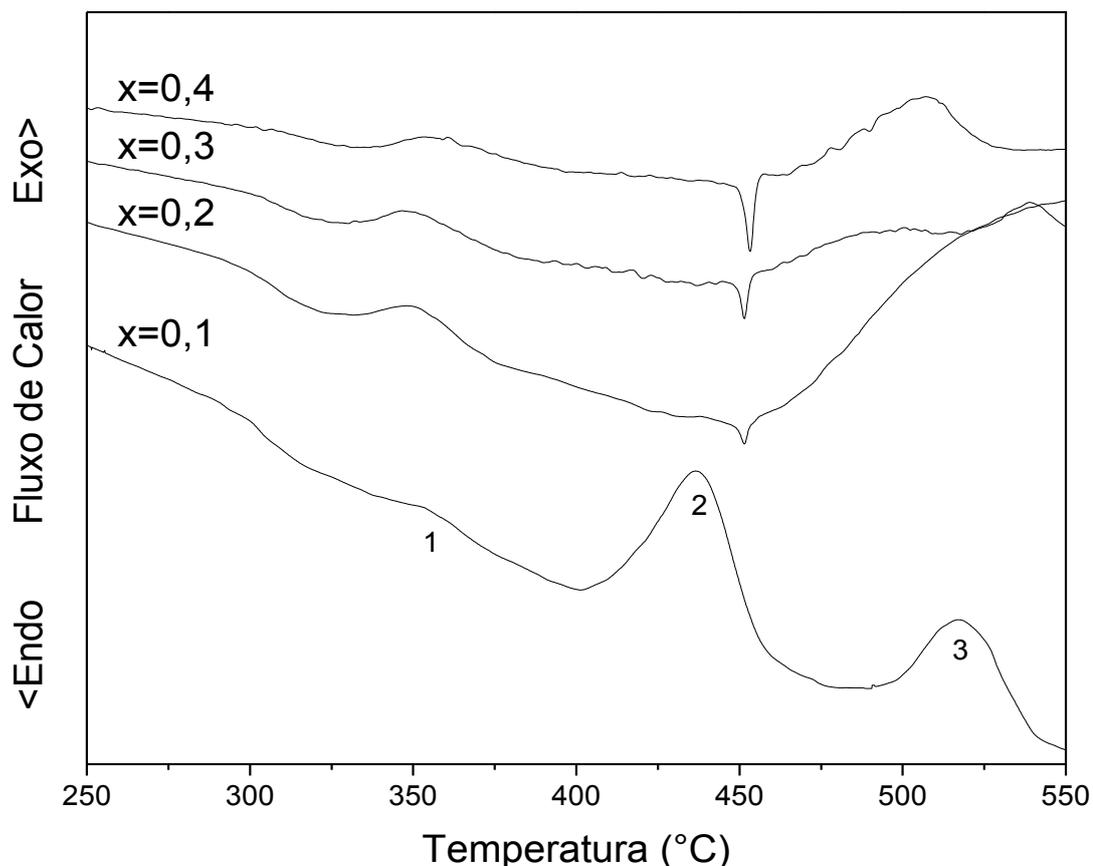
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

#### 4.2 VIDROS BINÁRIOS $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$

Vidros binários  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  foram obtidos nas composições com  $x = 0,1$  até  $x = 0,4$ . O vidro com  $x = 0,1$  é levemente amarelado enquanto que quando  $x \geq 0,2$  os vidros apresentam coloração preta. Durante a síntese desses vidros observou-se a formação de quantidades consideráveis de material prateado, com o característico brilho metálico. As caracterizações efetuadas revelaram tratar-se de telúrio metálico, formado através da reação  $\text{Te}^{4+} + 2\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Te}^0 + 2\text{Sb}^{5+}$ , conforme discutido nas seções que seguem.

##### 4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 17 mostra as curvas DSC dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Pode-se observar uma região em que há mudança na linha de base da curva DSC, entre 297 e 312°C, referente à região de transição vítrea, além de picos endotérmicos e exotérmicos. Em todas as amostras observa-se a ocorrência de um pico exotérmico pouco intenso logo após  $T_g$ , pico “1” na curva da amostra com  $x = 0,1$  na Figura 17. Essa amostra apresenta mais dois picos exotérmicos referentes à devitrificação (vidro  $\rightarrow \gamma\text{-TeO}_2$ , pico “2”) e mudança de fases cristalina ( $\gamma\text{-TeO}_2 \rightarrow \alpha\text{-TeO}_2$ , pico “3”), conforme discutido abaixo. As amostras com  $x \geq 0,2$  apresentam somente um pico de cristalização em torno de 500°C. Essas amostras apresentam também um pico endotérmico próximo a 450°C, que aumenta em intensidade com o aumento de óxido de antimônio na composição vítrea.

Figura 17-Curvas DSC dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

Os picos enumerados serão usados nos tratamentos térmicos discutidos na seção 4.2.5.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Tabela 3 apresenta os valores das temperaturas características das amostras, obtidas por DSC: temperatura de início cristalização  $T_x$ , temperatura do máximo do pico de cristalização  $T_p$  e temperatura de transição vítrea  $T_g$ . O parâmetro  $\Delta T$ , que é dado por  $\Delta T = T_x - T_g$ , é utilizado como um parâmetro de estabilidade do vidro frente à devitrificação. Para a obtenção desse parâmetro, a temperatura de início de devitrificação utilizada foi aquela relativa ao segundo pico exotérmico, acima de  $400^\circ\text{C}$ . Essa escolha justifica-se pelo fato de que o pico “1” na Figura 17 não esteja de fato relacionado com o crescimento de nenhuma fase cristalina, conforme discutido abaixo.

Tabela 3- Parâmetros térmicos dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

X	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x1</sub> (°C)	T <sub>p1</sub> (°C)	T <sub>p2</sub> (°C)	ΔT (°C)
0,1	305	403	436	517	98
0,2	309	461	-	-	152
0,3	312	463	500	540	151
0,4	317	466	507	-	149

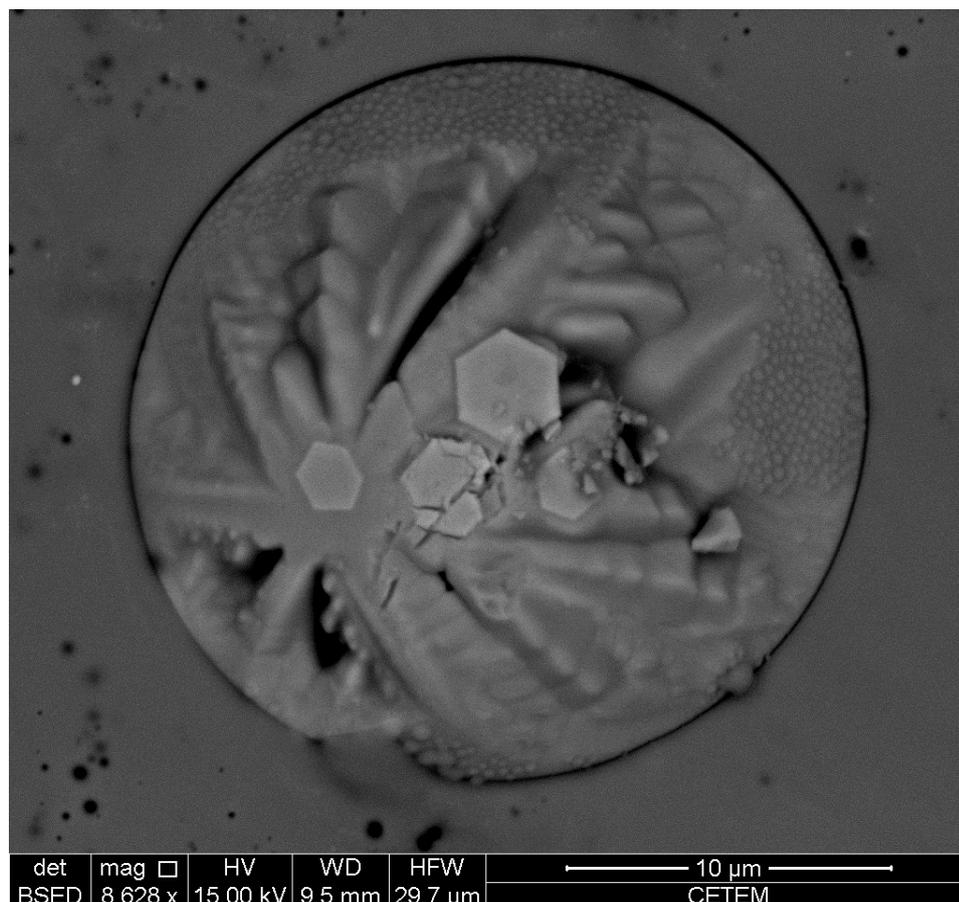
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Através da Tabela 3, observa-se que há um aumento no valor de T<sub>g</sub> à medida que há o aumento da quantidade de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição do vidro. Esta propriedade pode ser atribuída à coordenação de átomos de Sb na rede vítrea, ocasionando formação de ligações Te-O-Sb, o que faz com que a conectividade da rede amorfa aumente. Assim, durante o resfriamento do líquido as longas moléculas, impedidas de se movimentarem livremente ficam “aprisionadas” na estrutura do líquido super-resfriado em temperaturas maiores, refletindo nos maiores valores de T<sub>g</sub> nas medidas de análise térmica.

Nas curvas em que  $x \geq 0,2$  da Figura 17 observa-se um pico endotérmico em aproximadamente 453°C. Essa transição é referente à fusão de telúrio presente nas amostras. A intensidade destes picos aumenta com o aumento da quantidade de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição dos vidros, indicando que, quanto maior a quantidade de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição do vidro, maior a quantidade de Te<sup>4+</sup> reduzido à Te<sup>0</sup> nas amostras.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (SEM-EDS).

A presença de telúrio foi confirmada através de medidas SEM/EDS. A Figura 18 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura feita no vidro 0,6TeO<sub>2</sub> – 0,4Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde pode ser observada a presença de partículas de Telúrio no vidro, revelando que o processo de oxidação do Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva à formação de partículas na matriz vítrea.

Figura 18-Imagem por Microscopia Eletrônica da amostra  $0,6\text{TeO}_2 - 0,4\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

A esfera observada é composta por Te elementar, gerado durante a fusão dos precursores.

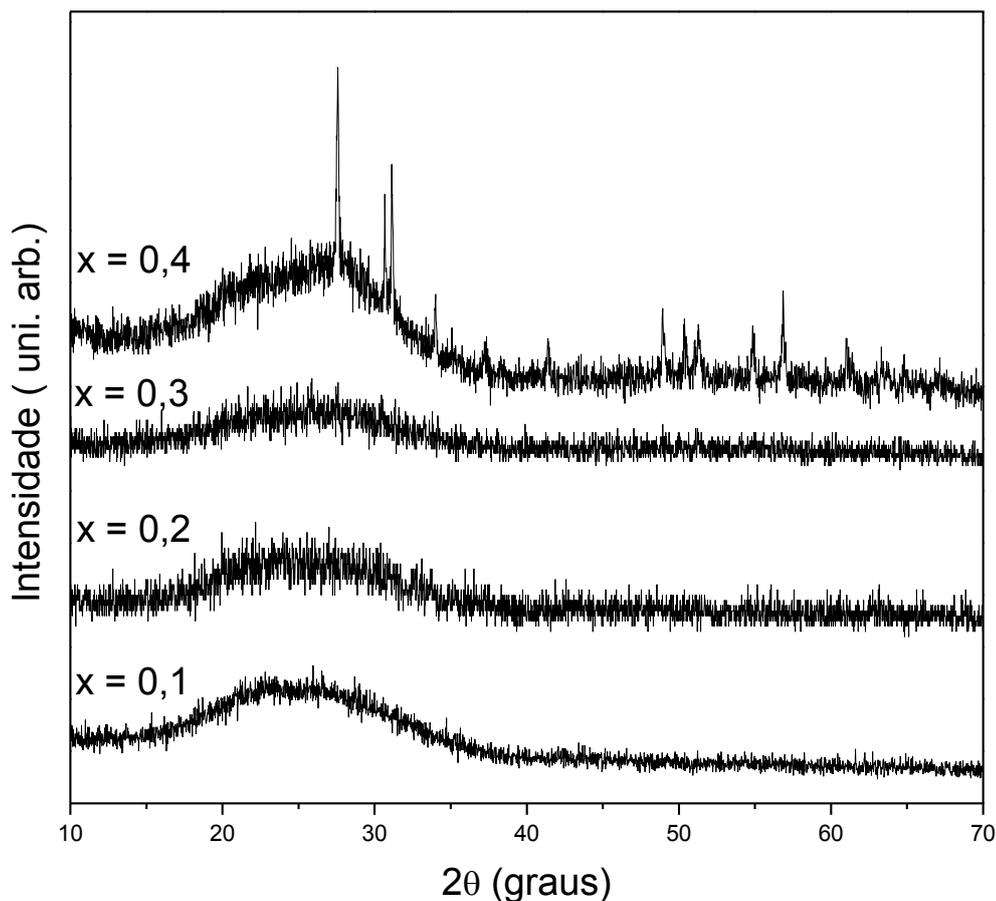
As partículas hexagonais sobre a esfera é composta por uma liga metálica Pt/Te

Fonte: ELABORDO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 18 mostra partículas de forma hexagonal na superfície da esfera de Telúrio. Segundo medidas EDS, estas partículas são compostas por ligas metálicas Pt/Te e surgem devido ao fato de que a preparação dos vidros envolveu o uso de cadinhos de platina. A formação dessa liga ocorre através da reação do telúrio elementar, gerado durante a fusão, com a platina do cadinho.

#### 4.2.3 Difração de Raios X

A Figura 19 apresenta os padrões de difração de raios X dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Em todos os espectros observa-se o halo amorfo característico de amostras vítreas e nenhum pico de difração considerável, revelando o caráter amorfo da estrutura dos vidros com  $x \leq 0,3$ .

Figura 19-Padrões de difração de raios X dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

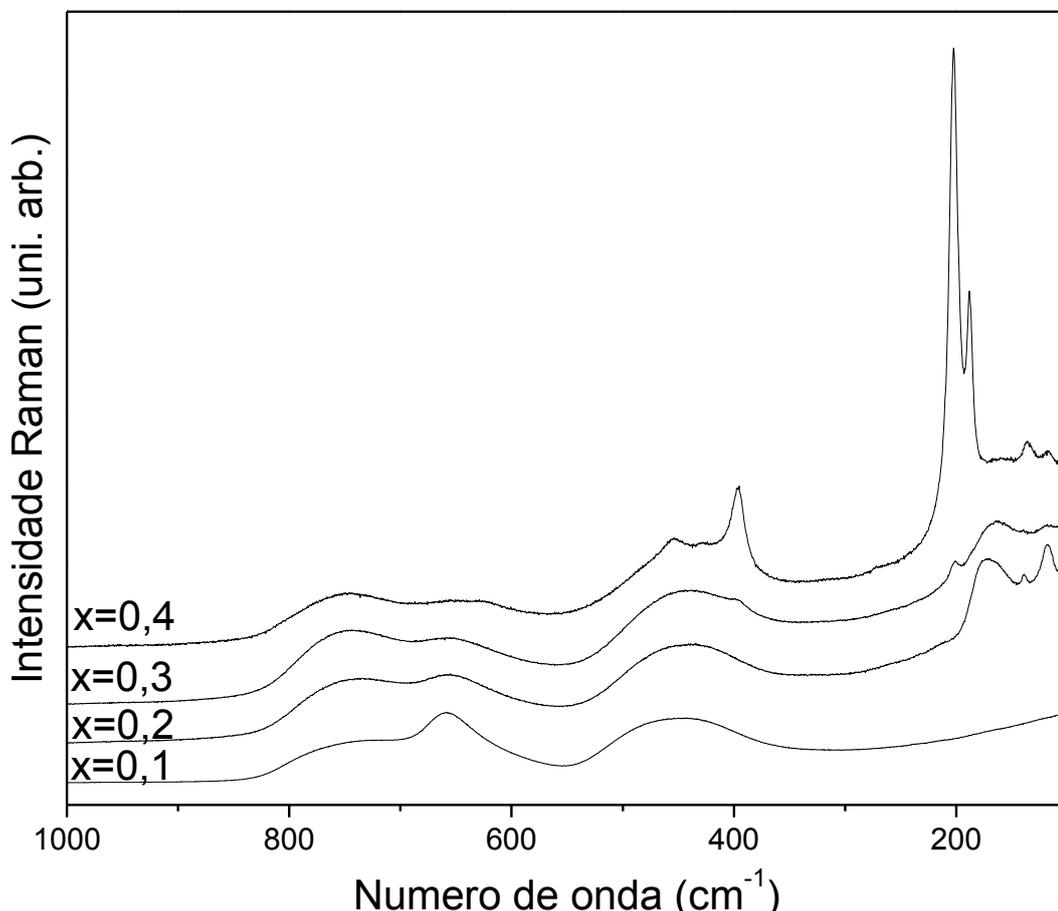
Entretanto, no difratograma do vidro com  $x = 0,4$  verifica-se, além do halo amorfo, picos de difração bem definidos, indicando a presença de fase cristalina em meio à matriz vítrea. A fase cristalizada é a fase de alta temperatura,  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , clinocervantita. Este resultado está em acordo com o processo de oxidação que ocorre quando a senarmonita  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$  é aquecida. Como o preparo do vidro é feito aquecendo-se os óxidos precursores a  $800^\circ\text{C}$  é de se esperar que a fase do óxido de antimônio presente no vidro seja a fase  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , clinocervantita, já que a interconversão entre  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  (cervantita) e  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  ocorre em torno de  $700^\circ\text{C}$ . Esse resultado atesta o processo de oxi-redução que ocorre durante a fusão do material, responsável pela produção de telúrio elementar nas amostras.

#### 4.2.4 Espectroscopias Raman e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A Figura 20 apresenta o espectro Raman dos vidros binários. O típico alargamento amorfo das bandas vibracionais de sistemas vítreos pode ser observado. No espectro Raman dos

vidros observa-se bandas características de compostos contendo  $\text{TeO}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . A Tabela 4 mostra a atribuição das bandas presentes nos espectros da Figura 20 (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000).

Figura 20-Espectro Raman dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Observa-se a mudança na intensidade das bandas marcadoras de modos vibracionais específicos envolvendo átomos de telúrio, na região entre 600 e 800  $\text{cm}^{-1}$ : quando a quantidade de modificador ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) na rede vítrea aumenta, a intensidade da banda em torno de 650  $\text{cm}^{-1}$  diminui, enquanto que a intensidade do ombro em 750  $\text{cm}^{-1}$  aumenta, mostrando a evolução estrutural  $\text{TeO}_4\text{E} \rightarrow \text{TeO}_{3+1}\text{E} \rightarrow \text{TeO}_3\text{E}$  (CHARTON, 2003a).

Tabela 4- Atribuição vibracional dos espectros Raman dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000) (REN, 2009) (HER, 2013) (TORRIE, 1970).

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional	Espécie
750	$\nu(\text{Te}-\text{O}_t)$	$\text{TeO}_3\text{E}$
650	$\nu(\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te})$	$\text{TeO}_4\text{E}$
440	$\nu_s$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te})$	$\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te}$ (pontes simétricas)
450	$\nu(\text{Sb}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Sb}^{\text{V}})$	$\text{SbO}_4-\text{SbO}_6$
395	$\nu(\text{Sb}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Sb}^{\text{V}})$	$\text{SbO}_4-\text{SbO}_6$
202	$\nu(\text{O}-\text{Sb}^{\text{III}}-\text{O})$	$\text{SbO}_4$
185	$\nu(\text{O}-\text{Sb}^{\text{III}}-\text{O})$	$\text{SbO}_4$
172	$\nu(\text{O}-\text{Sb}^{\text{III}}-\text{O})$	$\text{SbO}_4$
139	$\nu\text{Te}-\text{Te}$	Te-Te (intercadeias)
118	$\nu\text{Te}-\text{Te}$	Te-Te (intracadeias)

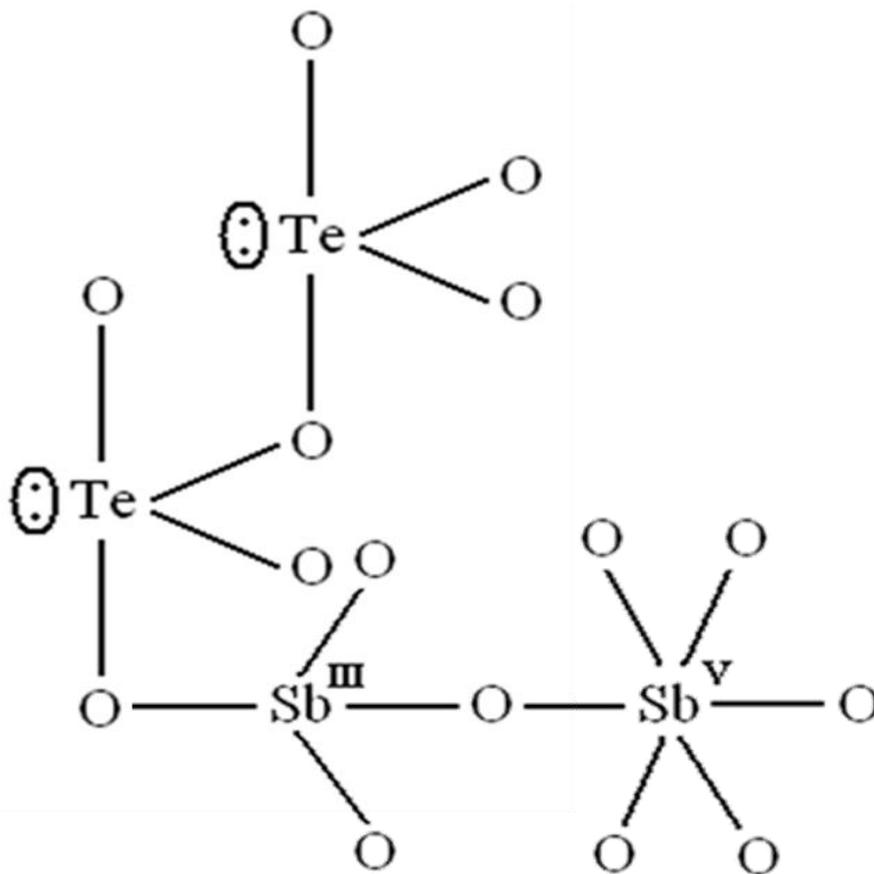
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Devido à alta intensidade relativa da banda centrada em  $440\text{ cm}^{-1}$ , esta foi atribuída (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000) ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sim}}$ ) das cadeias simétricas  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te}$ , similares àquelas da fase cristalina  $\gamma\text{-TeO}_2$ , indicando que a estrutura à curto alcance em torno do átomo de telúrio em todas as amostras vítreas do sistema  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  assemelha-se àquela da fase cristalina  $\gamma\text{-TeO}_2$ : presença de pontes simétricas  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}-\text{Te}$  altamente polimerizadas, em contraste com as pontes exclusivamente assimétricas do  $\alpha\text{-TeO}_2$ , que promovem um caráter quasi-molecular à rede (anisotropia da distribuição eletrônica nos grupos  $\text{TeO}_4$ ) (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000).

Nas amostras com  $x \geq 0,2$ , bandas abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$  estão presentes nos espectros Raman. Conforme mostrado na Tabela 4, as bandas podem ser atribuídas à modos vibracionais envolvendo as espécies tetraédricas  $\text{SbO}_4$ , nas quais o átomo de antimônio assume um número de oxidação +3. Essas espécies estão presentes tanto nas fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$  quanto nas fases de alta temperatura  $\alpha$  e  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ . Nessas duas últimas, mais prováveis de estarem presentes no vidro devido às altas temperaturas de fusão do material, os átomos de antimônio ocupam dois sítios: um tetraédrico ( $\text{Sb}^{3+}$ ) e outro octaédrico ( $\text{Sb}^{5+}$ ). O aparecimento de bandas relacionadas aos modos das unidades  $\text{SbO}_4$  indicam que a

coordenação das espécies envolvendo átomos de antimônio à rede vítrea do  $\text{TeO}_2$  se dá através das espécies tetraédricas  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}_4$  da molécula de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . A Figura 21 mostra o tipo de coordenação proposto.

Figura 21-Proposta de coordenação do óxido de antimônio à rede vítrea do  $\text{TeO}_2$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

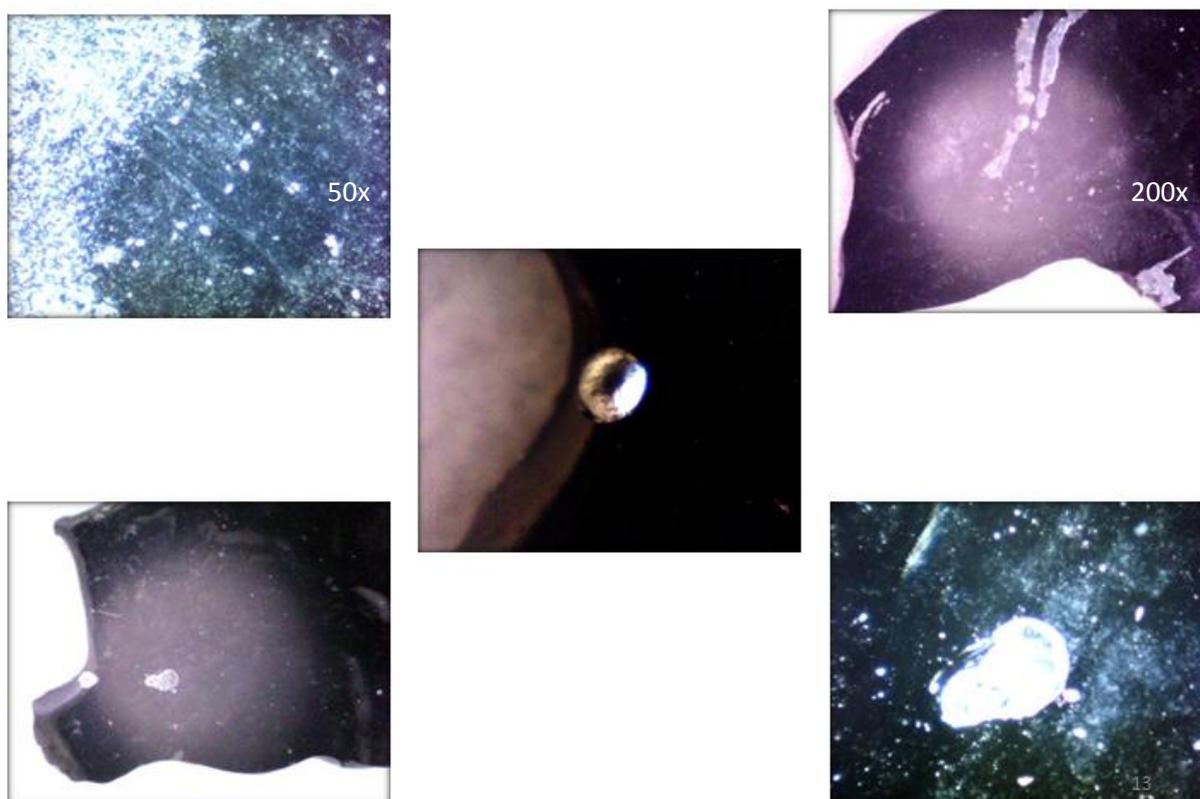
A coordenação através desse sítio aumenta a densidade eletrônica das ligações  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{-O}$ , promovendo o aparecimento das bandas abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman das amostras com maiores quantidades de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Este resultado corrobora as observações estruturais de Zachariassen (ZACHARIASEN, 1932), nas quais espécies tetraédricas possuem maiores habilidades de formação de redes vítreas do que as espécies octaédricas. Dessa forma, as unidades tetraédricas das unidades estruturais do  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  auxiliam na formação da cadeia vítrea, aumentando a conectividade da rede, levando ao aumento da  $T_g$  observado por DSC.

O espectro da amostra com  $x = 0,4$  apresenta, além das bandas marcadoras específicas dos modos vibracionais envolvendo átomos de telúrio, bandas bem resolvidas relacionadas aos modos vibracionais que envolvem os átomos de antimônio, atribuídas na Tabela 4. Isto indica que, com o aumento da quantidade do óxido de antimônio na composição, fases cristalinas

deste óxido se formam durante o resfriamento. Como foi discutido na seção 4.2.3., medidas de difração de Raios X identificaram a fase cristalina formada como sendo a fase de alta temperatura clinocervantita,  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Conforme o modelo de coordenação proposto acima, o aumento da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na composição do vidro leva à um aumento na quantidade de unidades octaédricas  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6$ , as quais dificultam a estabilização da rede vítrea, levando à cristalização dessa fase durante o resfriamento do material fundido.

Duas bandas abaixo de  $140\text{ cm}^{-1}$  também podem ser observadas nos espectros das amostras com  $x \geq 0,2$  e que estão relacionadas a modos vibracionais das partículas de Telúrio elementar, evidenciando o processo de oxidação de parte dos átomos de Antimônio 3+ e a redução do  $\text{Te}^{4+}$  a  $\text{Te}^0$ . A Figura 22 mostra a imagem dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  para  $x \geq 0,2$  onde pode ser observadas partículas de Telúrio na superfície dos vidros.

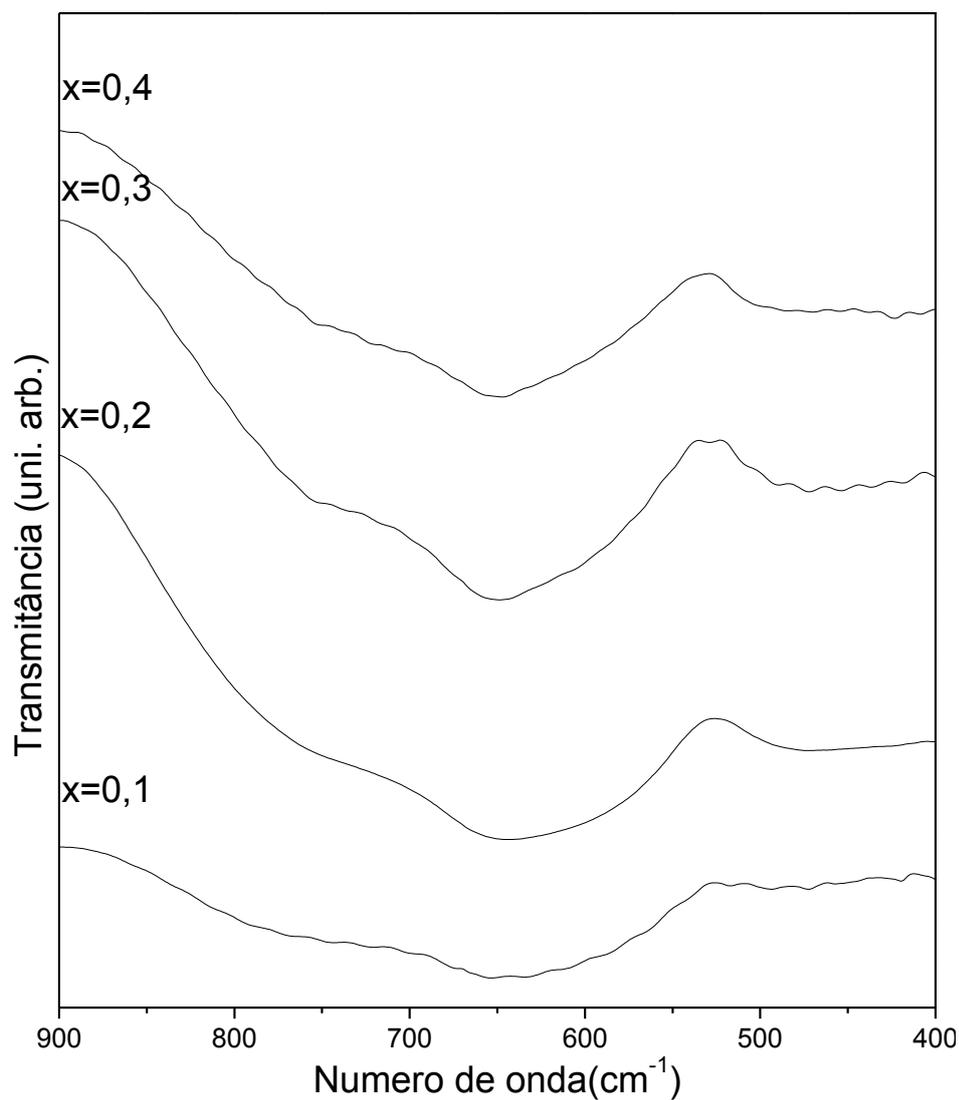
Figura 22-Imagem dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  com  $x \geq 0,2$



As esferas presentes na superfície do vidro são de  $\text{Te}^0$ . As imagens foram obtidas utilizando microscópio óptico com as ampliações indicadas.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A evolução estrutural do  $\text{TeO}_2$  na matriz vítrea pode ser seguida também por espectroscopia de absorção no infravermelho e a Figura 23 apresenta os espectros obtidos para os vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Figura 23-Espectro Infravermelho dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A vitrificação do  $\text{TeO}_2$  é caracterizada pela redistribuição da intensidade das bandas do espectro Infravermelho devido ao rearranjo espacial das unidades  $\text{TeO}_4$  bipirâmide trigonal. A Tabela 5 apresenta a atribuição das bandas dos espectros Infravermelho (CHARTON, 2003).

Tabela 5-Atribuição vibracional dos espectros Infravermelho dos vidros  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional	Espécie
750	$\nu(\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te})$	$\text{TeO}_4\text{E}$
650	$\nu(\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te})$	$\text{TeO}_3\text{E}$
590	$\nu(\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te})$	$\text{TeO}_{3+1}\text{E}$
450	$\nu(\text{Te-O}_{\text{ax}}\text{-Sb})$	-

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Com o aumento da quantidade de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na composição do vidro, as intensidades relativas das bandas em  $650$  e  $750 \text{ cm}^{-1}$  mudam, indicando a transformação entre as espécies  $\text{TeO}_4\text{E}$  e  $\text{TeO}_3\text{E}$  na estrutura da rede vítrea. Ao mesmo tempo é observado o aparecimento de um ombro em  $590 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído como movimentos das unidades da estrutura intermediária  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$ . A banda em  $450 \text{ cm}^{-1}$  surge com o aumento o modificador da rede vítrea e pode ser assinalado como ligações  $\text{Te-O-Sb}$ , o que significa que parte dos átomos de antimônio é incorporada à rede vítrea (CHARTON, 2003). A formação de ligações  $\text{Te-O-Sb}$  aumenta a viscosidade do líquido super-resfriado conforme discutido acima, e isto pode ser confirmado pelo aumento nos valores de  $T_g$  nas medidas DSC.

#### 4.2.5 Vidro binário $x = 0.1$

Ao observarmos a região de composições formadoras dos vidros binários, na Figura 15, podemos perceber a amostra  $x = 0,1$  (vidro transparente amarelo) é diferente dos outros vidros binários  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  (vidros pretos). O vidro  $x = 0,1$  não apresenta somente a coloração diferente dos demais. A análise térmica por DSC dessa amostra apresenta dois picos exotérmicos (picos 2 e 3 na Figura 17), indicando que este vidro possui um comportamento de devitrificação diferente dos vidros com maiores quantidades de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . A fim de se entender os processos de devitrificação da amostra  $x = 0,1$ , tratamentos térmicos em temperaturas próximas aos picos exotérmicos observados por DSC (picos 1, 2 e 3 na Figura 17) foram efetuados e os materiais (vitrocerâmicas) resultantes foram analisados.

##### 4.2.5.1 Tratamentos térmicos no vidro binário $x = 0,1$

A Tabela 6 apresenta as temperaturas e os tempos em que a amostra  $x = 0,1$  foi submetida. Os resultados das análises de difração de raios X bem como as mudanças visuais ocorridas nas amostras também estão relacionadas na Tabela 6.

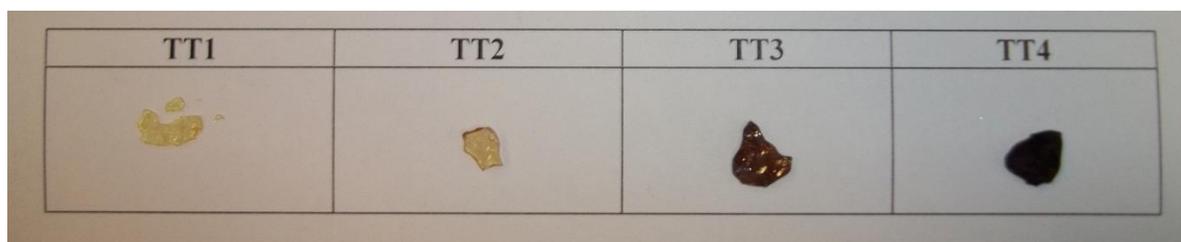
Tabela 6- Temperaturas e tempos utilizados nos tratamentos térmicos do vidro  $0,9\text{TeO}_2-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Cor resultante	DRX
TT1	331	15	Amarelo claro	Amorfo
TT2		20	Marrom claro	Amorfo
TT3		25	Marrom	Amorfo
TT4		30	preto	Amorfo
TT5	457	30	Preto	Cristal
TT6	493	15	Preto	Cristal

Os códigos utilizados para identificar as amostras, a cor do material resultante e o caráter dos difratogramas (DRX) também são mostrados.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Submetendo-se a amostra ao tratamento térmico na temperatura de  $331^\circ\text{C}$  (início do processo de formação do pico 1 nas Figura 17), há o progressivo escurecimento do vidro. A Figura 24 apresenta a imagem dos vidros  $x = 0,1$  tratados termicamente.

Figura 24-Imagem dos vidros  $x = 0,1$  tratados termicamente à  $331^\circ\text{C}$ 

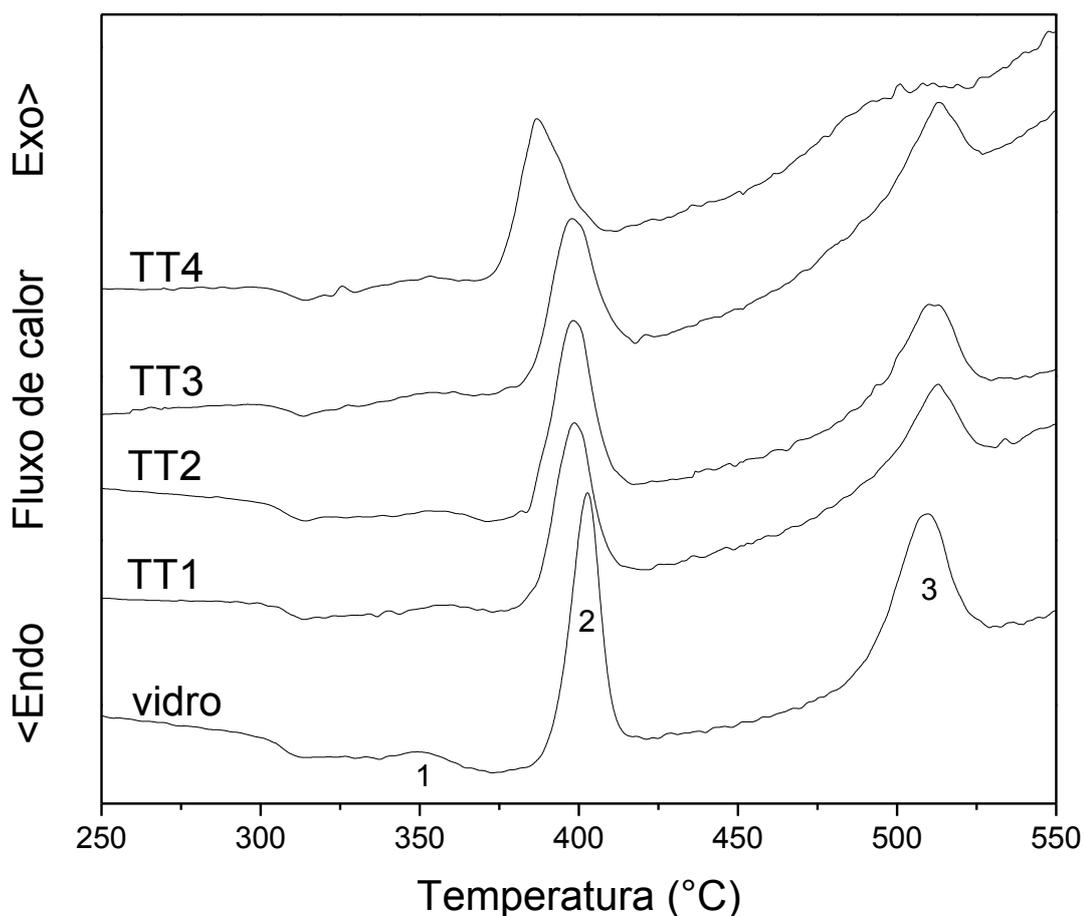
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Mesmo preto, o vidro TT4 aparentemente continua no estado vítreo, devido ao brilho característico. O estado amorfo desta amostra foi confirmado por difração de raios X, conforme será discutido adiante. Já nas amostras submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de  $457^\circ\text{C}$  (TT5) e  $493^\circ\text{C}$  (TT6), próximas aos picos exotérmicos 2 e 3, respectivamente, da curva DSC (Figura 17), foi observada uma ligeira opacidade na superfície, sugerindo a cristalização do material (também confirmado por DRX). A caracterização das amostras tratadas originaram resultados que são apresentados e discutidos a seguir.

## 4.2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Figura 25 apresenta as curvas DSC do vidro  $x = 0,1$  e das amostras tratadas termicamente, de TT1 a TT4. As medidas foram realizadas nas amostras maceradas. Não há mudança significativa na temperatura de transição vítrea nas amostras tratadas em relação ao vidro sem tratamento, mas observa-se o deslocamento, para menores temperaturas, de um dos picos de cristalização.

Figura 25-Curvas DSC do vidro  $x = 0,1$  e das amostras tratadas termicamente



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

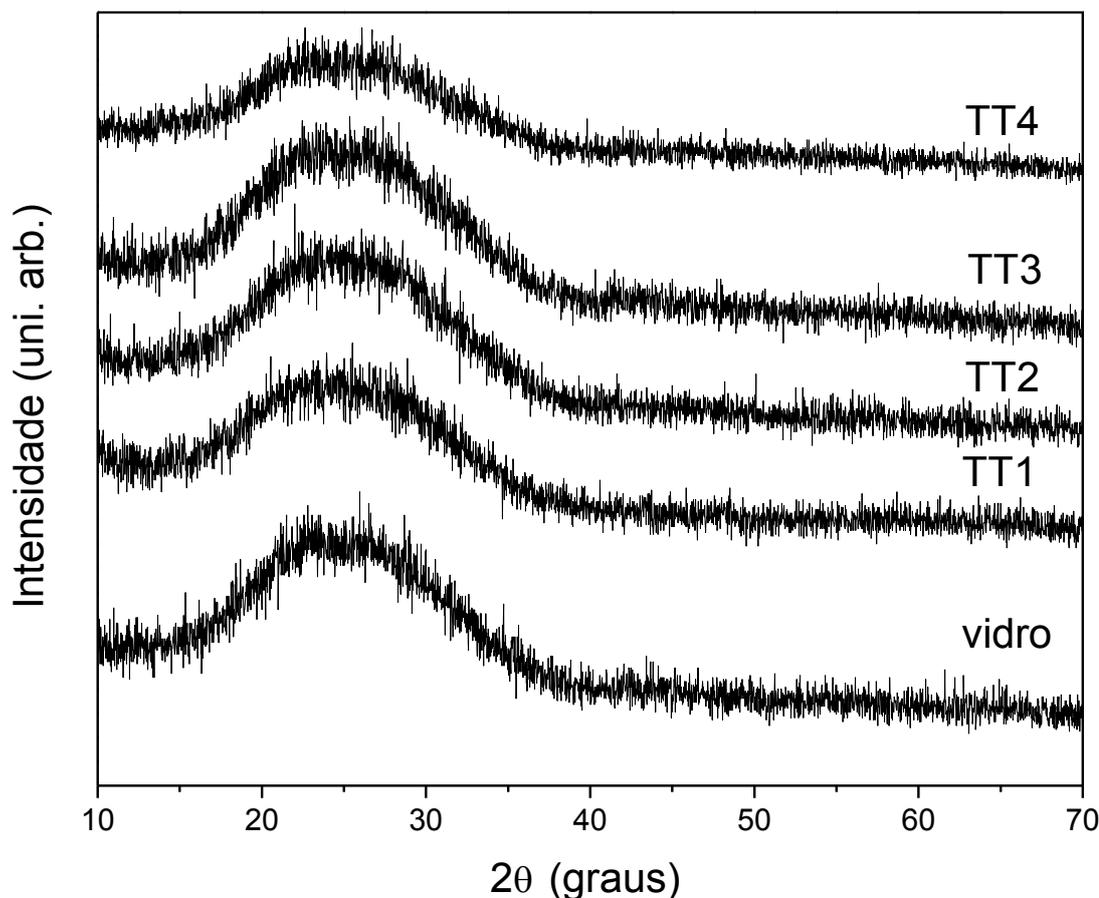
Além disso, observa-se que o fraco pico exotérmico que aparece logo após a transição vítrea (pico 1) gradativamente diminui de intensidade na medida em que a amostra permanece por mais tempo sob tratamento. Este resultado indica que o tratamento térmico efetuado de fato promove as transformações referentes ao processo exotérmico que ocorre em torno de 350°C no vidro  $x = 0,1$  (pico 1). Assim, após 30 minutos de tratamento térmico (amostra TT4) a transição referente ao pico 1 foi completada, e a cristalização do vidro (pico 2) ocorre em temperaturas mais baixas ( $T_{x(\text{vidro})} = 385^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{x(\text{TT4})} = 372^{\circ}\text{C}$ ). Esse fato poderia ser explicado pelo fato da transição em 350°C ser referente à formação de núcleos de cristalização da fase

formada em 400°C. Entretanto, conforme discutido abaixo, a transição relativa ao pico 1 não está relacionada a nenhuma fase cristalina detectável por DRX.

#### 4.2.5.3 Difração de raios X.

A Figura 26 apresenta os padrões de difração de Raios X do vidro  $x = 0,1$  e das amostras tratadas em 331°C TT1 a TT4.

Figura 26-Difração de Raios X do vidro  $x = 0,1$  e das amostras tratadas termicamente

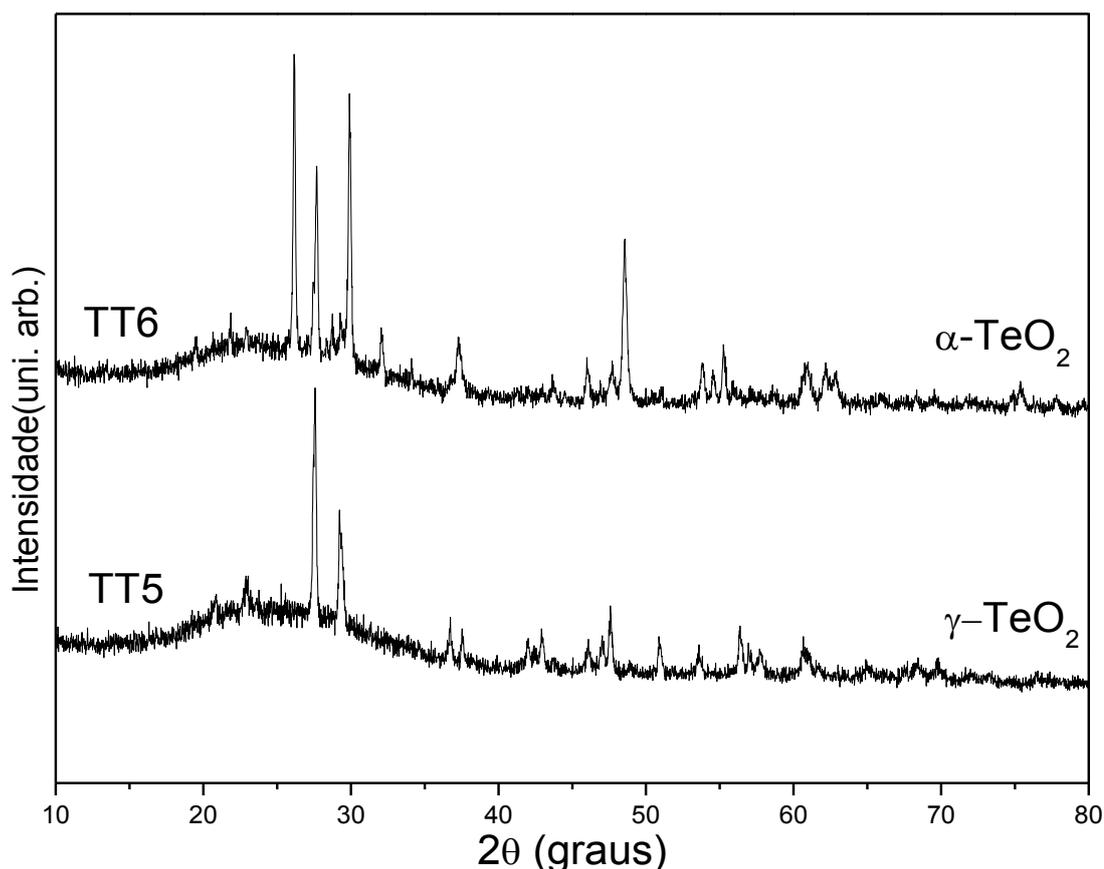


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O halo amorfo característico de materiais vítreos está presente no difratograma de todas as amostras em questão, e nenhum pico de difração é observado, indicando que o processo exotérmico relativo ao pico 1 da Figura 17 pode estar relacionado à processos de devitrificação através da cristalização de fases que não foram detectadas por difração de raios X, por exemplo, os cristais de Telúrio. Conseqüentemente, revela que o processo de escurecimento do vidro durante o tratamento pode estar relacionado à formação de cristais de Te. O processo exotérmico referente ao pico 1 da Figura 17 assim como o escurecimento das amostras quando tratadas termicamente serão discutidos abaixo.

Os tratamentos térmicos nos vidros  $x = 0,1$  em temperaturas próximas aos picos 2 e 3 na Figura 17 (457 e 493°C, respectivamente amostras TT5 e TT6 - ver Tabela 6) geram materiais opacos, indicando a ocorrência de devitrificação. A cristalização do vidro nessas temperaturas ficou evidenciada pelas medidas de difração de Raios X. A Figura 27 mostra as curvas de difração de Raios X das amostras TT5 e TT6.

Figura 27-Difração de Raios X das amostras TT5 e TT6



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

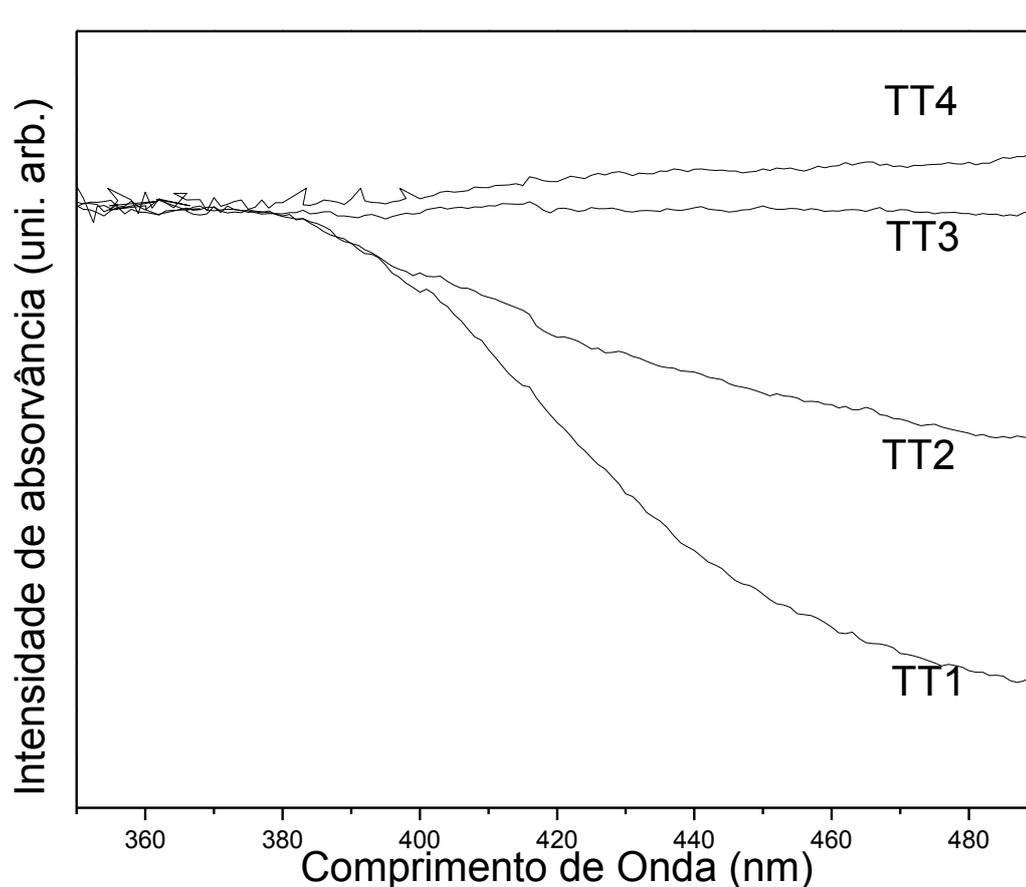
Os padrões de difração foram comparados com o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Na amostra TT5 verifica-se a cristalização predominante da fase  $\gamma\text{-TeO}_2$  enquanto que a amostra TT6 apresenta picos de difração da fase  $\alpha\text{-TeO}_2$ . Esse resultado mostra que o tratamento térmico em 457°C leva à devitrificação do sistema pela cristalização da fase  $\gamma\text{-TeO}_2$ , enquanto que o tratamento em 493°C leva à transição de fases  $\gamma\text{-TeO}_2 \rightarrow \alpha\text{-TeO}_2$ . Estes resultados estão consistentes com observações anteriores (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000) em que a cristalização de vidros de teluritos contendo pequena quantidade de modificadores ( $\text{TeO}_2 \geq 90\text{Mol}\%$ ) ocorre

primeiramente através da formação da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> com subsequente transição para a fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>.

#### 4.2.5.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível

O processo de escurecimento das amostras TT1 a TT4 (Figura 24) foi monitorado por espectroscopia UV-visível, conforme mostrado na Figura 28.

Figura 28-Espectros UV-visível das amostras TT1, TT2, TT3 e TT4



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

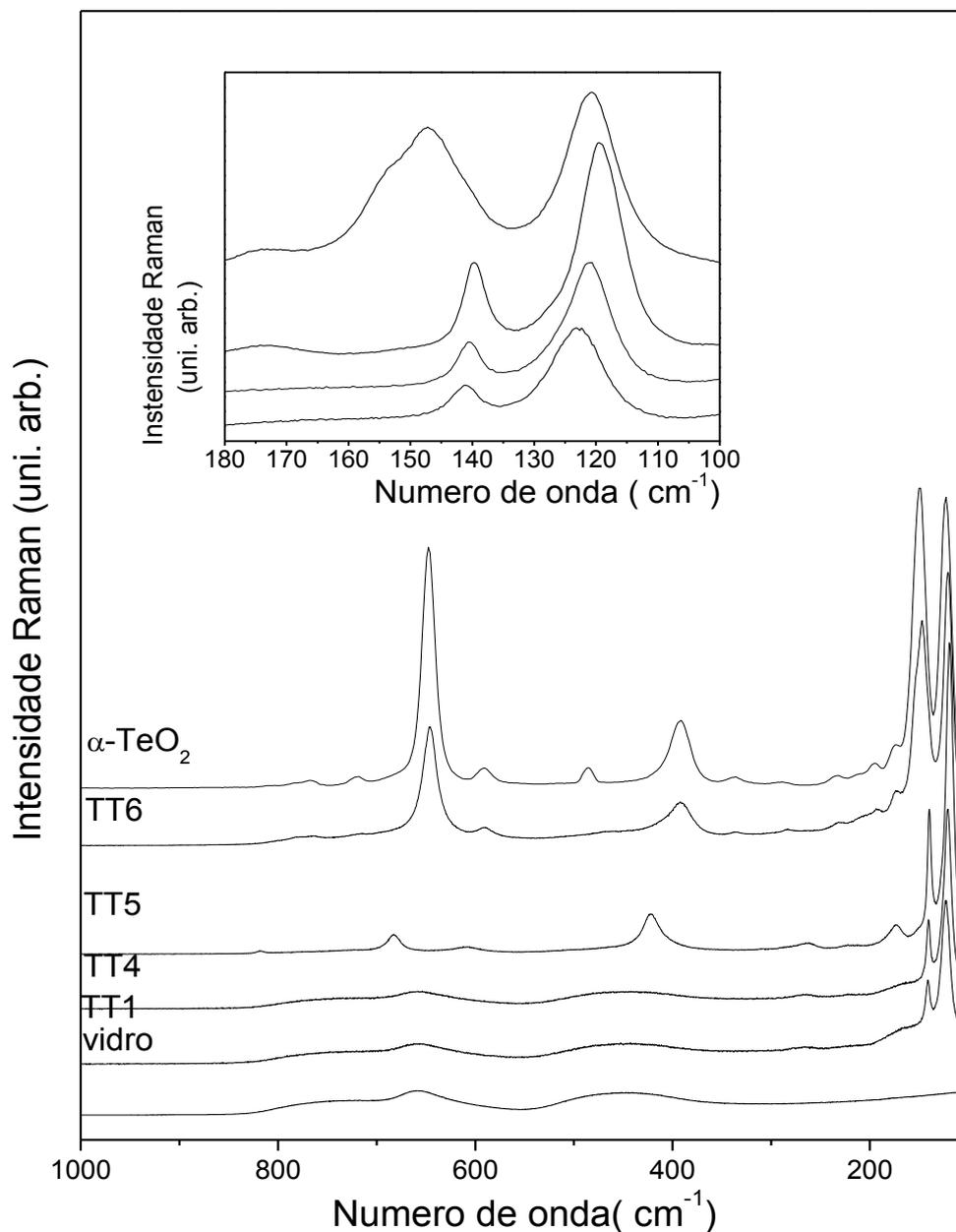
Nesta Figura observa-se a variação da região de absorção da radiação de acordo com o escurecimento do vidro. A absorção de radiação pelos vidros aumenta gradativamente com o escurecimento do vidro. Em TT1, que é amarelo claro, a região de absorção da luz é menor que a do vidro TT4, marrom escuro.

Este escurecimento pode estar associado a processos estruturais que ocorrem devido ao tratamento térmico como, mudanças no ângulo das ligações Te-<sub>ax</sub>O<sub>eq</sub>-Te e também podem indicar uma maior contribuição das ligações Te-O<sub>t</sub> (EL-MALLAWAY, 2002), que modifica a região de absorção do material. Outra hipótese a ser levantada sobre o escurecimento é que

devido à formação de partículas de  $\text{Te}^0$  (que será discutido na seção seguinte) em meio à matriz vítrea há a mudança no índice de refração dos vidros.

#### *4.2.5.5 Espectroscopia Raman e de Absorção no Infravermelho.*

A Figura 29 apresenta o espectro Raman de algumas amostras tratadas. A região em baixa frequência é colocada em evidência, visto que mudanças significativas das bandas situadas nesta região estão ocorrendo e estas mudanças não devem ser negligenciadas, pois indicam processos ocorridos durante o tratamento térmico que não ocorreram durante a produção do vidro.

Figura 29-Espectros Raman do vidro  $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$  tratado termicamente

Espectros Raman das amostras tratadas TT1; TT4; TT5; TT6 e do padrão  $\alpha\text{-TeO}_2$ .

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

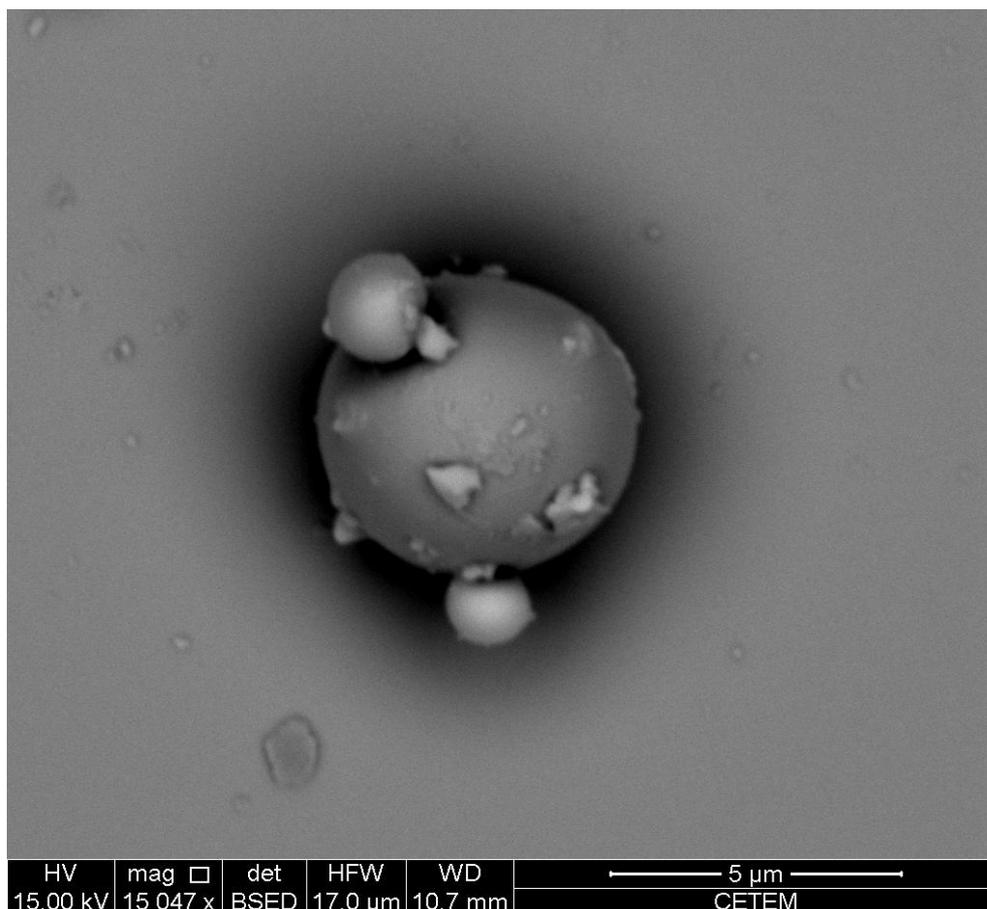
Nas amostras TT1 e TT4 é possível observar as bandas marcadoras específicas dos modos vibracionais envolvendo os átomos de telúrio e antimônio, já atribuídos na seção 4.2.4, Tabela 4.

Nas amostras TT5 e TT6, (tratamentos térmicos em 457°C e 493°C) bandas bem resolvidas são encontradas devido à cristalização do vidro. Em comparação com a literatura (NOGUERA, 2003), o espectro TT5 revela bandas da fase cristalina  $\gamma\text{-TeO}_2$ . Em 690cm<sup>-1</sup>,

atribuída como de ligações Te-O terminais, relatada como a pulsação totalmente simétrica de todas as ligações Te-O<sub>eq</sub>. A banda em 430 cm<sup>-1</sup> é atribuída como vibração das unidades (pontes) simétricas das ligações Te-<sub>eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te (NOGUERA, 2003). As bandas presentes abaixo de 200 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a movimentos de deformações das ligações Te-O e O-O terminais das cadeias infinitas da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> (NOGUERA, 2003). Em TT6 o espectro obtido é semelhante ao espectro de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, reportado na literatura (NOGUERA, 2003). As bandas abaixo de 200 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas aos movimentos de rotação e translação das moléculas de TeO<sub>2</sub> isoladas (NOGUERA, 2003). As fases cristalinas encontradas nos vidros tratados termicamente (TT5 e TT6) foram confirmadas através da técnica de difração de Raios X, discutidas na seção 4.2.5.3.

A região de baixa frequência colocada em evidência na Figura 29 apresenta bandas muito intensas, ausentes no vidro inicial, que surgem e aumentam de intensidade com o tratamento térmico (de TT1 a TT4). Estas bandas podem ser atribuídas como modos vibracionais envolvendo cristais de telúrio elementar, como já descrito na Tabela 4 da seção 4.2.4. A Figura 30 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura do vidro  $x = 0,1$  tratado termicamente (amostra TT4) onde podemos observar partículas de Telúrio elementar de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , formadas na superfície do vidro após o tratamento térmico.

Figura 30-Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra TT4



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

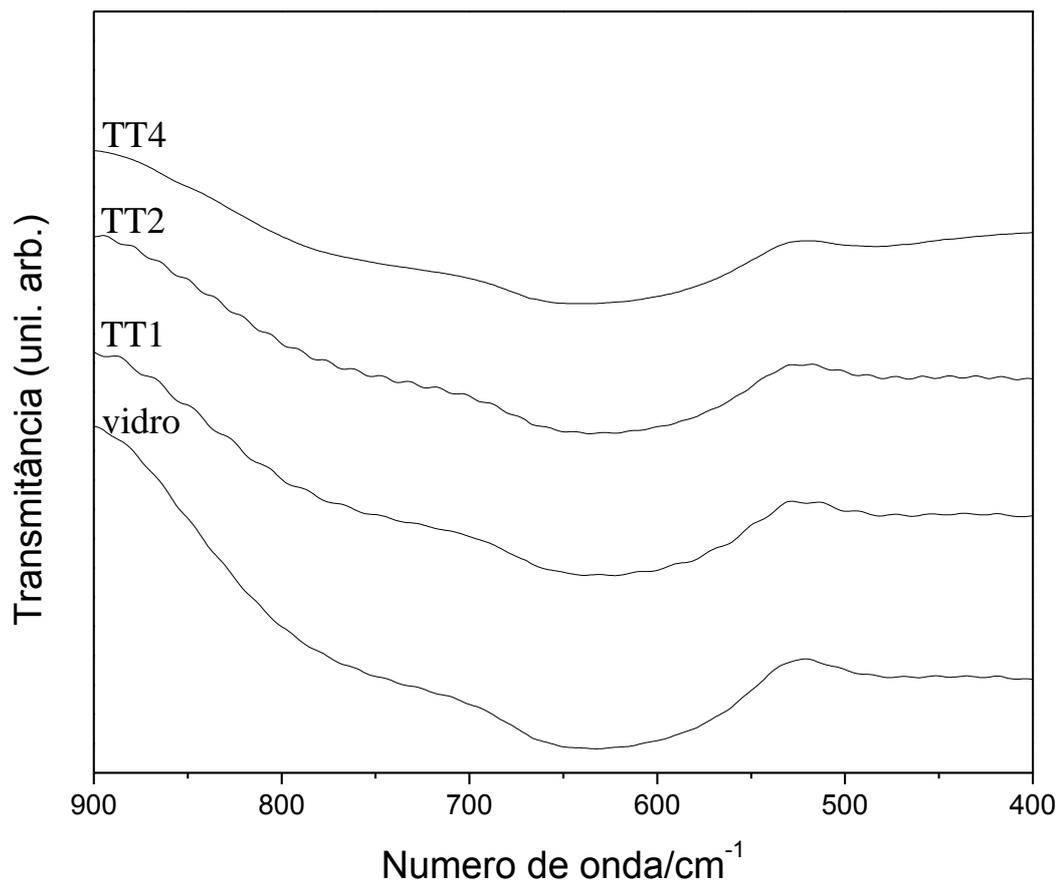
Desta forma, uma das hipóteses que pode ser levantada é a de que o tratamento térmico, realizado logo após  $T_g$ , promove o amolecimento do vidro, conferindo mobilidade à rede vítrea, promovendo a aproximação dos átomos de telúrio e antimônio, o que provoca o contínuo processo de oxi-redução  $Te^{4+} + 2Sb^{3+} \rightarrow Te^0 + 2Sb^{5+}$ . Esse processo, exotérmico, é detectado pela análise térmica por DSC, resultando no pico 1 da Figura 17, porém os cristais de Te não foram detectados por difração de raios X, seção 4.2.5.3.

O pico 1 também pode estar associado a um processo de pré-estabilização da rede vítrea através de uma organização estrutural, liberando energia. Durante a produção do vidro, o resfriamento do material fundido foi rápido o suficiente para não haver organização estrutural. Portanto as ligações formadoras das cadeias que constituem a rede vítrea obtida podem estar muito tensionadas. Ao ser submetido a aquecimento logo após  $T_g$  (330°C, antes do pico 1), o vidro amolece e os átomos presentes na rede passam a possuir mobilidade o suficiente para passar por processos de relaxação estrutural antes da cristalização propriamente dita (pico 2, referente à cristalização da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>).

Associando os resultados dos espectros Raman aos obtidos na espectroscopia UV-vis, também podemos relacionar o escurecimento do vidro devido à formação de partículas de  $\text{Te}^0$  em meio à matriz vítrea, o que poderia provocar a mudança no índice de refração dos vidros.

A Figura 31 apresenta o espectro Infravermelho do vidro  $x = 0,1$  e das amostras tratadas TT1, TT2 e TT4.

Figura 31-Espectro Infravermelho do vidro  $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$  e das amostras tratadas TT1, TT2 e TT4

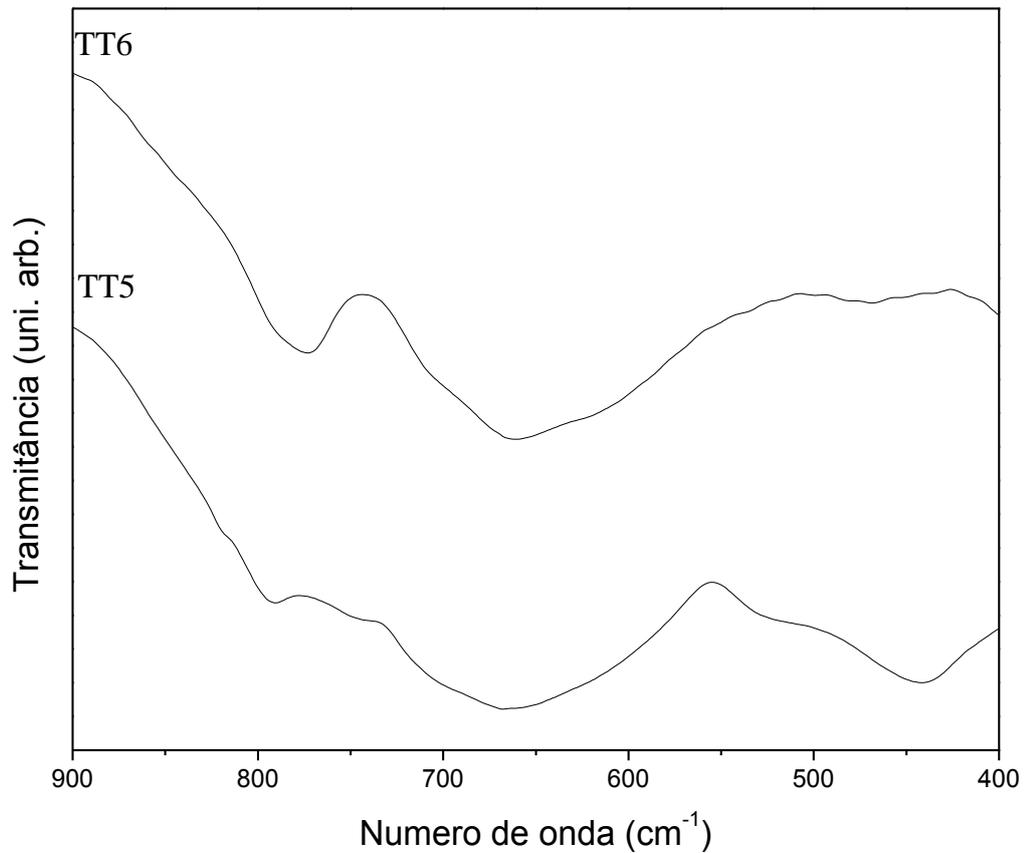


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Observa-se que as bandas dos espectros de TT1 a TT4 não sofrem deslocamento. Observa-se também que não há o aparecimento de bandas relacionadas a outros modos vibracionais. Isto indica que não há mudança estrutural a curto alcance durante os tratamentos térmicos TT1 a TT4.

A Figura 32 mostra o espectro Infravermelho das amostras TT5 e TT6. O espectro também mostra o surgimento das bandas características das fases cristalizadas devido ao tratamento térmico.

Figura 32- Espectro Infravermelho das amostras TT5 e TT6



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nas amostras TT5 e TT6 as bandas são inequivocamente atribuídas às espécies  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> e  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, respectivamente (NOGUERA, 2003), corroborando os resultados Raman e DRX. A Tabela 7 relaciona as atribuições das bandas presentes nos espectros Infravermelho das amostras TT1 a TT4 da Figura 31 e amostras TT5 e TT6 da Figura 32.

Tabela 7- Atribuição vibracional dos espectros Infravermelho das amostras tratadas (CHARTON, 2003) (COLTHUP, 1990)

Frequência de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Modo vibracional	Espécie
775	$\nu_{\text{sim}} \text{O}_{\text{eq}}\text{-Te-O}_{\text{eq}}$	$\alpha\text{-TeO}_2$
750	$\nu(\text{Te-}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te})$	TeO <sub>4</sub> E
660	$\nu_{\text{sim}} \text{O}_{\text{eq}}\text{-Te-O}_{\text{eq}}$ e $\nu_{\text{sim}}$ e $\nu_{\text{ass}} \text{O}_{\text{ax}}\text{-Te-O}_{\text{ax}}$	$\alpha\text{-TeO}_2$
630	$\nu(\text{Te-}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te})$	TeO <sub>3</sub> E
450	$\nu(\text{Te-O-Sb})$	-

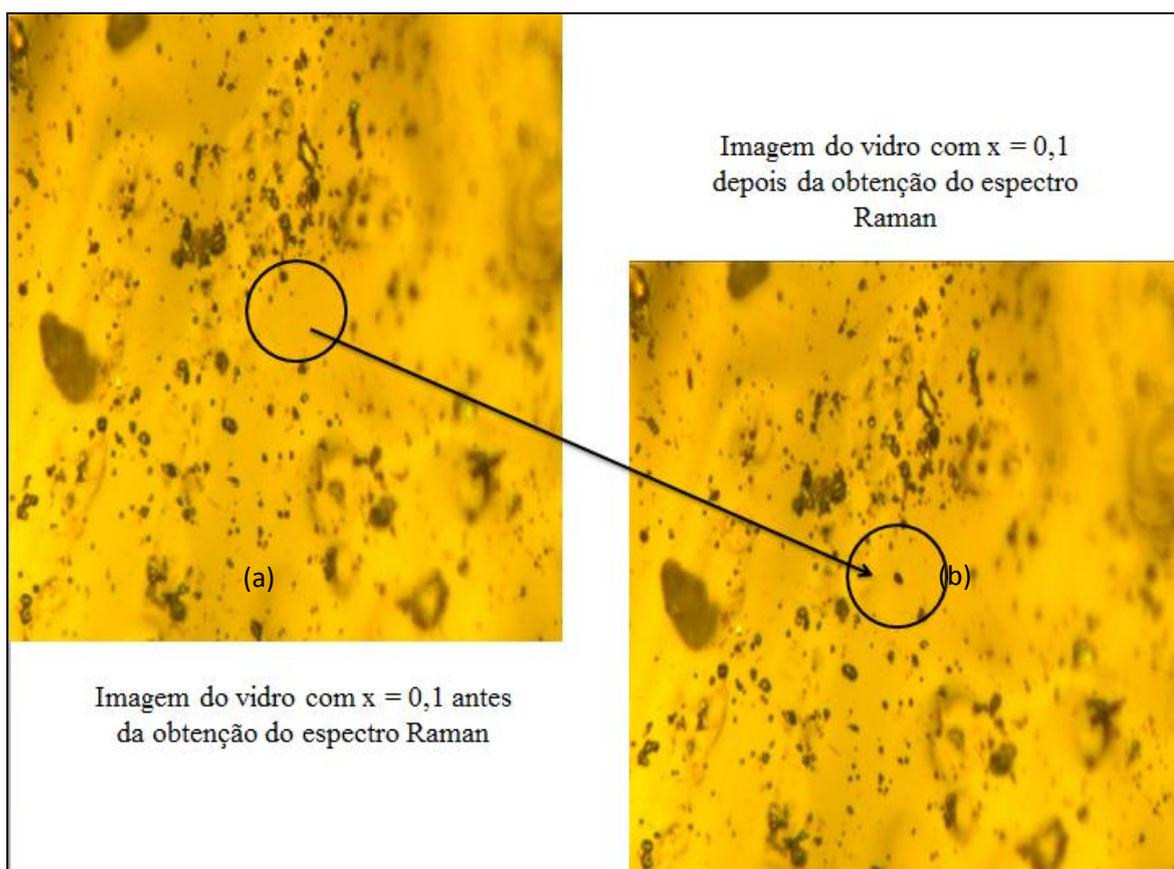
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

É importante lembrar que o vidro escurece durante os tratamentos térmicos TT1 a TT4. Este escurecimento do vidro pode estar relacionando com o processo de cristalização de fases não detectáveis por difração de raios X, como visto nos difratogramas da Figura 26, e também, pode ser atribuído tanto a processos exotérmicos de oxi-redução quanto a processos de estabilização da rede vítrea através das pontes simétricas  $\text{Te-}_{\text{ax}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$ , antes da devitrificação da fase  $\gamma\text{-TeO}_2$ . Além disso, unidades estruturais envolvendo átomos de antimônio apresentam-se coordenadas à rede vítrea do  $\text{TeO}_2$ , formando ligações  $\text{Te-O-Sb}$ , conforme resultados de espectroscopia Raman (seção 4.2.2) e proposto na Figura 21. De fato, a presença da banda em torno de  $450 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Infravermelho da amostra TT5 (Figura 32) indica a coordenação dos átomos de antimônio nas pontes *simétricas*  $\text{Te-}_{\text{ax}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$  da fase cristalizada  $\gamma\text{-TeO}_2$ , revelando a estrutura do vidro como sendo composta por pontes simétricas  $\text{Te-}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ , com ligações  $\text{Te-O-Sb}$ .

Assim, a estabilização das pontes simétricas  $\text{Te-}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ , podendo conter ligações  $\text{Te-O-Sb}$ , pode ser a responsável pelo escurecimento progressivo das amostras (TT1  $\rightarrow$  TT4) devido a efeitos eletrônicos deslocalizados sobre as longas cadeias. A alta polarizabilidade dos átomos de antimônio que fazem parte dessas cadeias pode estar associada também à distribuição da densidade eletrônica na estrutura dos vidros, levando aos processos observados nos espectros UV-vis da Figura 28. Como já discutido na seção 4.2.5.4, esse efeito estar promovendo o processo de oxi-redução, levando a formação de partículas de Telúrio, mudando o índice de refração dos vidros.

4.2.5.6 Fotosensibilidade do vidro  $x = 0,1$ 

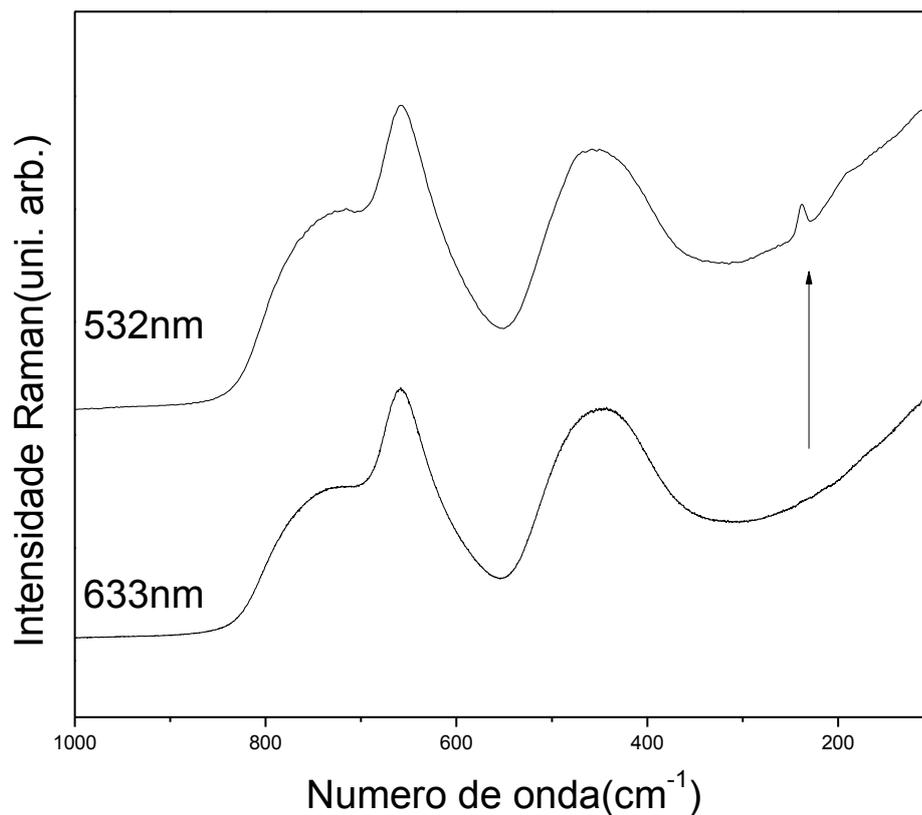
Durante a realização das medidas de difração de raios X do vidro  $x = 0,1$  foi observado que após a medida o vidro havia escurecido. Do mesmo modo, após a realização da medida do espectro Raman do vidro com  $x = 0,1$ , foi observado o escurecimento do vidro no ponto em que o laser foi focalizado. A Figura 33 mostra a imagem do vidro com  $x = 0,1$  antes e depois da obtenção do espectro Raman.

Figura 33-Imagem do vidro  $x = 0,1$ 

(a) antes e (b)depois da obtenção do espectro Raman. Radiação excitante de 532nm.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

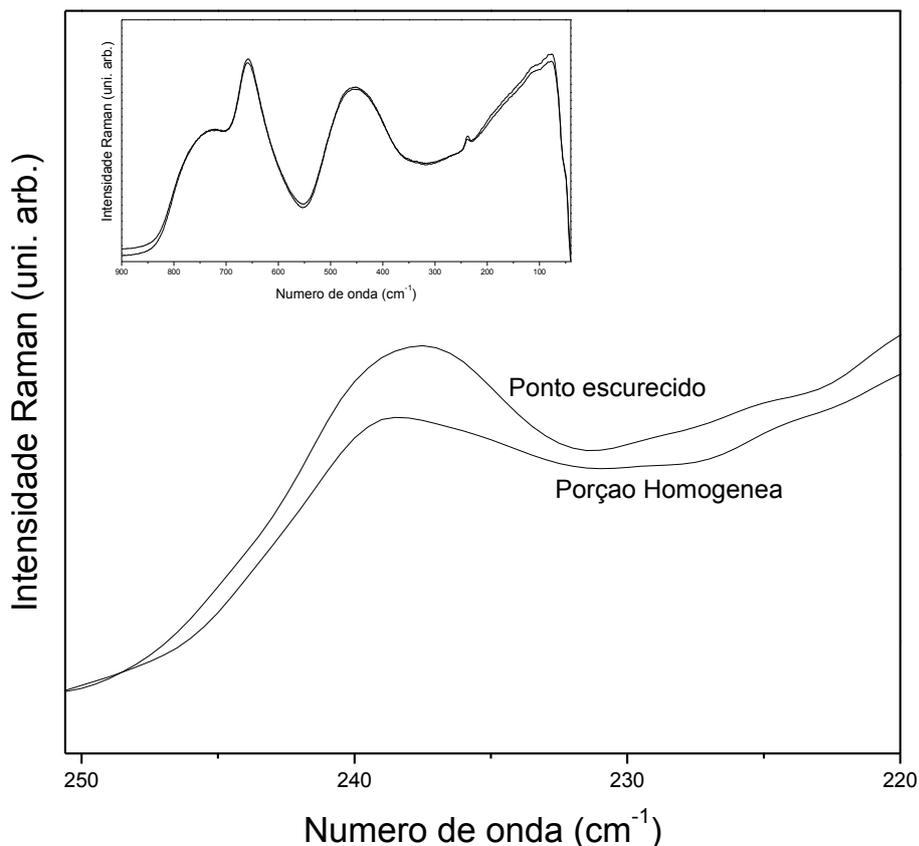
Através da Figura 33 (b) podemos observar o escurecimento do vidro após a realização do espectro Raman onde o laser de radiação excitante de 532 nm foi focalizado. Outras linhas de radiação excitante, 633nm e 785nm foram utilizadas sem, no entanto, causar o mesmo fenômeno. Além disso, há diferença entre os espectros obtidos em 532nm e 633nm, como mostrado na figura 34.

Figura 34-Espectro Raman do vidro  $x=0,1$  em 532 nm e 633 nm.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Como visto na Figura 34, o espectro realizado com radiação excitante de 532nm apresenta uma banda em torno de  $238\text{cm}^{-1}$  que não pode ser observada no espectro realizado em 633nm. Foi realizado então um estudo para monitorar o comportamento da amostra sob incidência do laser e o comportamento da banda em  $238\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 35 apresenta os espectros Raman ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) do vidro  $x = 0,1$  no ponto homogêneo (Figura 33 (a)) e no ponto escurecido (Figura 33 (b)) na região entre 220 e 250  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 35-Espectro do vidro  $x = 0,1$  na região entre 250 e 220  $\text{cm}^{-1}$ 

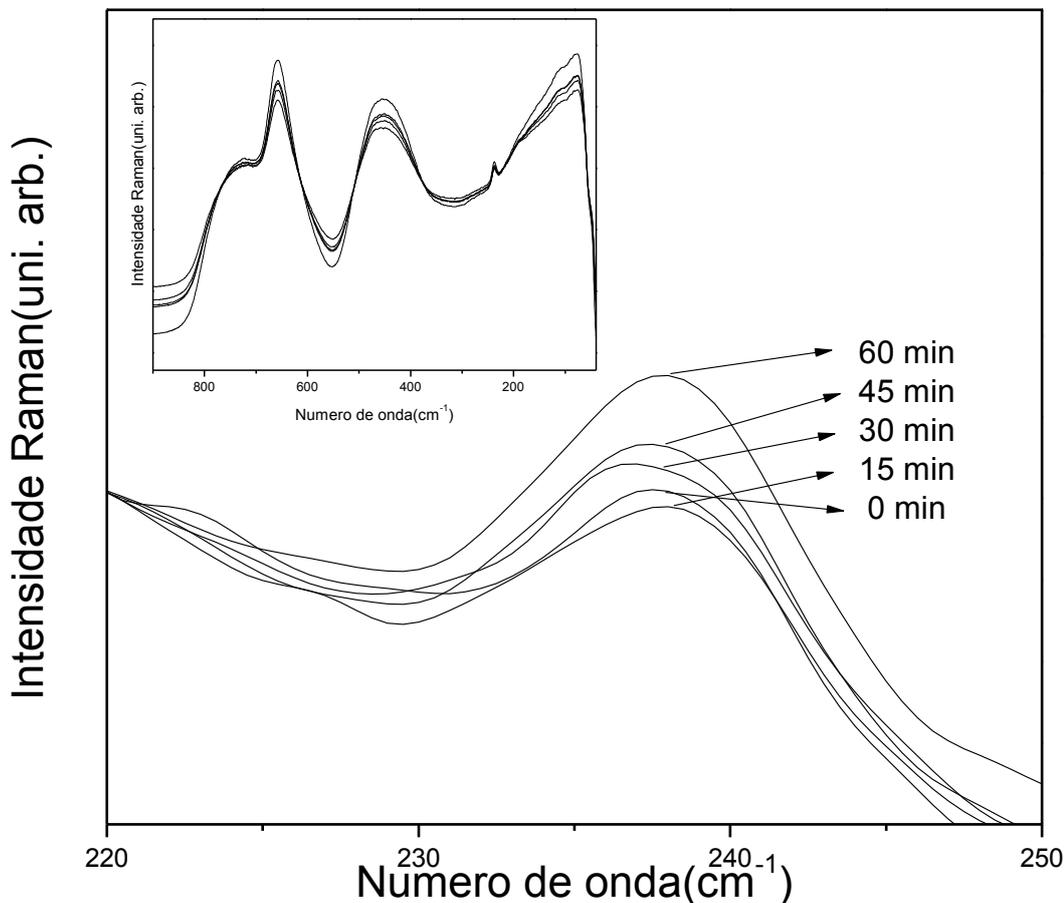
(a) porção homogênea (Figura 33 (a)) e (b) no ponto escurecido (Figura 33 (b)). O espectro na região entre 900 e 40  $\text{cm}^{-1}$  também é mostrado.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Ao compararmos os espectros observamos que não há diferenças significativas entre eles. Porém, a fraca banda centrada em torno de 238  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da porção homogênea da Figura 35 torna-se mais intensa no espectro do ponto escurecido. Esta banda é referente à contribuição das ligações  $\text{Te-O}_{\text{ax}}$  (NOGUERA, 2003).

A fim de estudar mais a fundo o aumento da intensidade desta banda, foi realizado o monitoramento da interação entre o vidro e a radiação executando-se medidas espectrais em determinados intervalos de tempo. Primeiramente foi obtido o espectro na área homogênea do vidro  $x = 0,1$  e em intervalos de 15 minutos, novas medidas eram realizadas sobre o mesmo ponto focado no vidro no primeiro espectro, até o tempo total de 1 hora. A Figura 36 mostra o resultado obtido onde está sendo indicada somente a região entre 220 e 250  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 36-Espectro Raman do vidro  $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$  obtido em intervalos de tempo de 15 minutos sob incidência do laser de 532nm.



O espectro na região entre 900 e 40  $\text{cm}^{-1}$  é colocado em evidência.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Observa-se pelo espectro completo (inserido no gráfico da figura 36) que há diminuição das bandas mais intensas entre 300 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . Isto se deve ao fato de que com o escurecimento do vidro, ocorre uma absorção maior de radiação, fazendo com que o ponto focado pelo laser espalhe menos radiação, provocando a diminuição do sinal Raman. Porém, a banda centrada em 238  $\text{cm}^{-1}$  aumenta de intensidade com o aumento do tempo de exposição ao laser indicando o aumento da contribuição das ligações  $\text{Te-O}_{\text{ax}}$  nos processos vibracionais.

É bem conhecido que a relaxação estrutural pode acontecer em materiais amorfos quando eles são expostos à energia em forma de luz, aquecimento, elétrons, etc. Isto pode resultar em mudanças nas propriedades físicas do material tais como banda gap e índice de refração. Assim, processos como fotoescurecimento e fotocristalização em vidros tem sido objeto de estudo por vários anos (SU, 2013).

Alguns experimentos relacionados à mudança de índice de refração de materiais vítreos utilizam lasers de femtosegundo para a produção de componentes ópticos como fibras ópticas a fim de minimizar os efeitos do laser. Há relatos que modificações permanentes do índice de refração estariam associadas com pulsos induzidos de femtosegundo aquecendo o vidro a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea seguido de resfriamento (MESSADDEQ, 2012).

Desta forma, pode-se associar o escurecimento do vidro  $x = 0,1$  com processo de relaxação estrutural tanto por tratamento térmico realizado a uma temperatura acima de  $T_g$ , quanto pela incidência de radiação eletromagnética. Esta mudança estrutural acontece via ligações  $\text{Te-O}_{ax}$  onde o aumento da contribuição destas ligações pode indicar rompimento de algumas ligações formadoras das cadeias vítreas, favorecendo uma reorganização estrutural sem que haja processo cristalização ou fotocristalização. A coordenação de átomos de antimônio às cadeias vítreas pode também estar contribuindo para a mudança do índice de refração do vidro devido à efeitos eletrônicos. E ainda, a organização estrutural causada pelo tratamento térmico realizado no vidro  $x = 0,1$  promove o processo de oxi-redução gerando partículas de Telúrio elementar.

#### 4.3 VIDROS TERNÁRIOS $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$

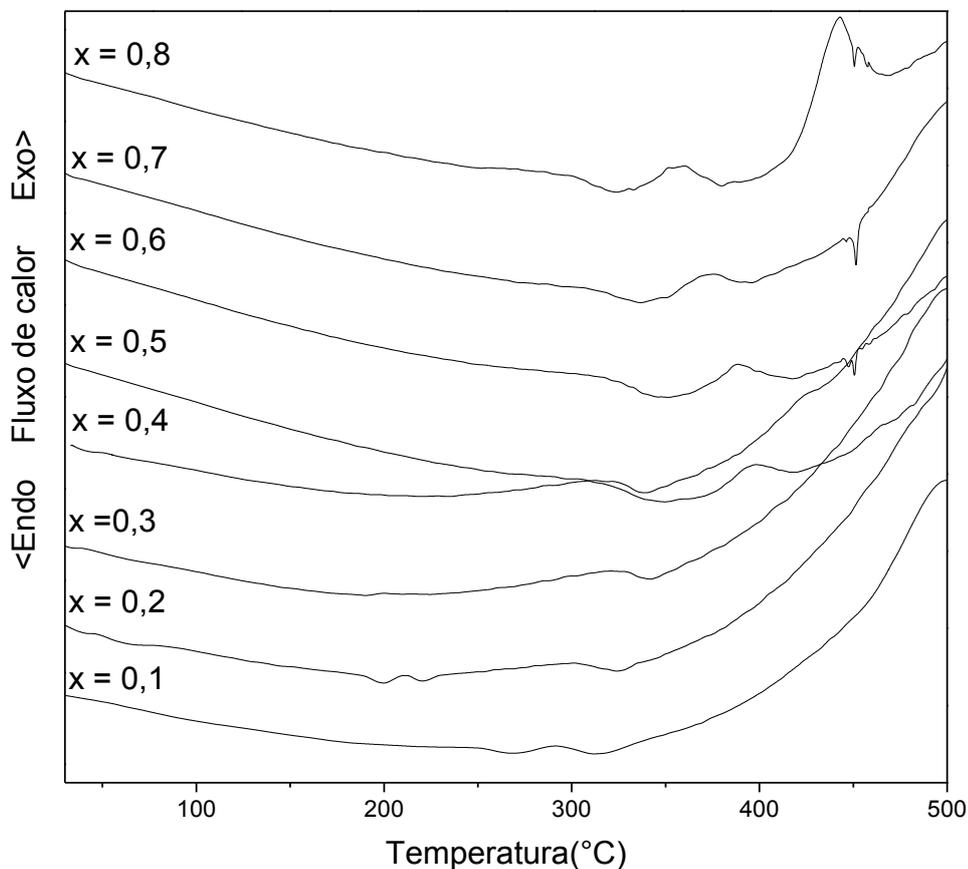
No diagrama ternário de composições formadoras de vidros (Figura 15) é observado que as composições formadoras de vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  contendo 10Mol% de  $\text{TeO}_2$  ( $y = 0,1$ ) variam de  $x = 0$  (vidro binário  $0,9\text{NaPO}_3-0,1\text{TeO}_2$ ) a  $x = 0,8$  ( $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$ ). Os estudos estruturais, termodinâmicos e espectroscópicos nos vidros ternários então se concentraram nessas amostras, devido à grande extensão de composições formadoras de vidros contendo 10Mol% em  $\text{TeO}_2$ .

##### 4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Figura 37 apresenta as curvas DSC dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com  $y = 0,1$  e  $0,1 \leq x \leq 0,8$ . Observa-se um aumento na temperatura de transição vítrea com o aumento da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na composição do vidro e atinge um máximo nas amostras com  $x = 0,3$  a  $0,6$  e voltam a diminuir nas composições com  $x \geq 0,7$ . Esse resultado indica que os átomos de antimônio estão ajudando na formação da rede vítrea, aumentando sua conectividade, até valores intermediários de concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Com maiores

quantidades deste óxido, a polimerização das cadeias diminui, o que causa o decréscimo no valor de  $T_g$ .

Figura 37-Curvas DSC dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com  $y = 0.1$

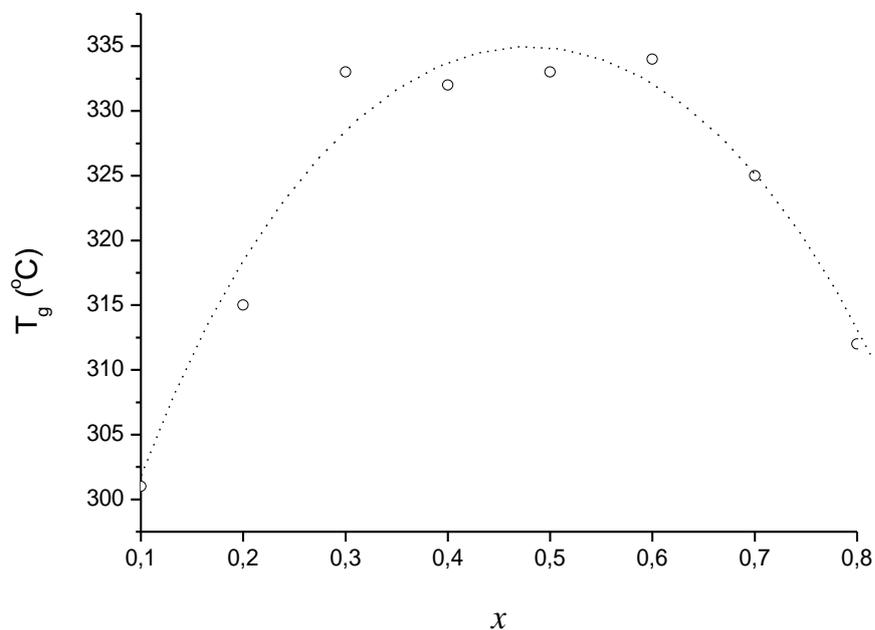


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O decréscimo de  $T_g$  pode estar associado à diminuição da conectividade da rede vítrea, o que leva à ruptura das cadeias polimerizadas que formam a estrutura vítrea. Um dos motivos que podem causar a diminuição da conectividade da rede, diminuindo o valor de  $T_g$  pode ser a presença de cristais em meio a matriz vítrea. De fato, como veremos a seguir, na seção 4.3.2, os difratogramas dos vidros revelam picos de difração da fase  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , clinocervantita.

A Figura 38 mostra a variação da temperatura de transição vítrea  $T_g$  com a composição.

Figura 38-Variação da temperatura de transição vítrea com a composição nos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com  $y = 0,1$

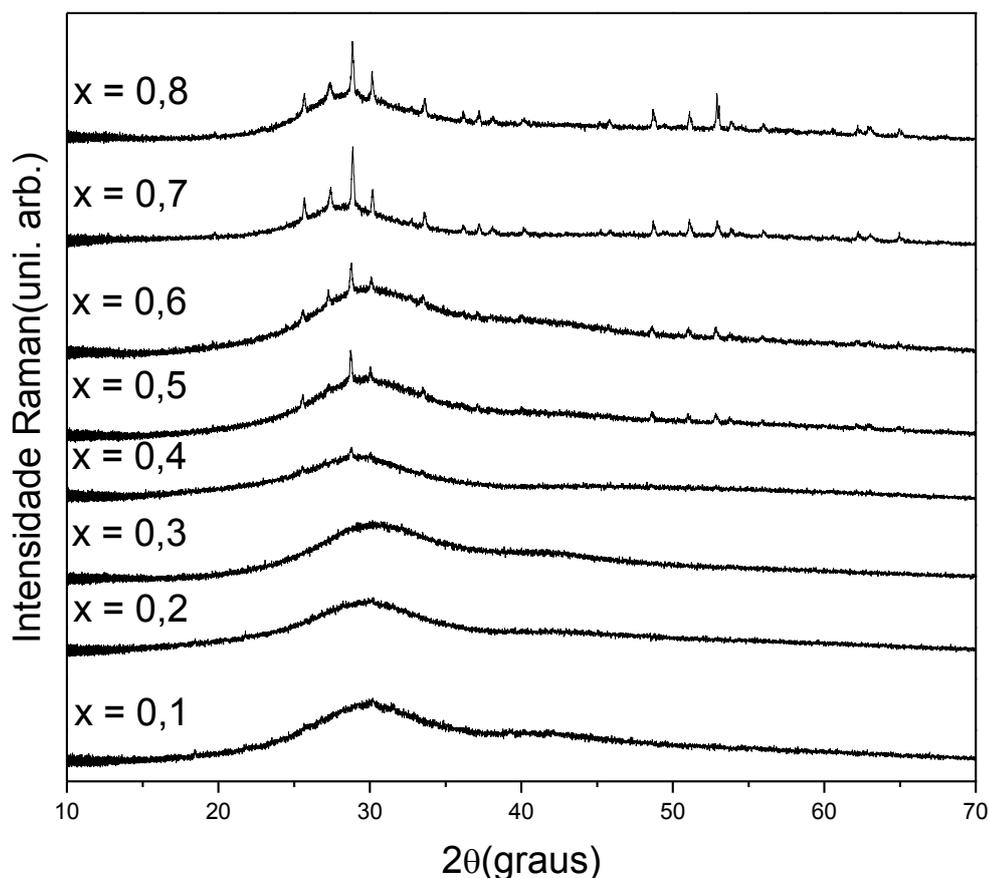


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nas curvas com  $x = 0,6, 0,7$  e  $0,8$  da Figura 37 é possível observar o pico endotérmico em  $453^\circ\text{C}$  referente à fusão de cristais de telúrio e, semelhantemente aos vidros binários, partículas de telúrio só são observadas nos vidros pretos.

#### 4.3.2 Difração de raios X.

A Figura 39 apresenta o difratograma dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  ( $y = 0,1$  e  $x = 0,1 - 0,8$ ).

Figura 39-Difração de Raios X dos vidros com  $y = 0,1$ 

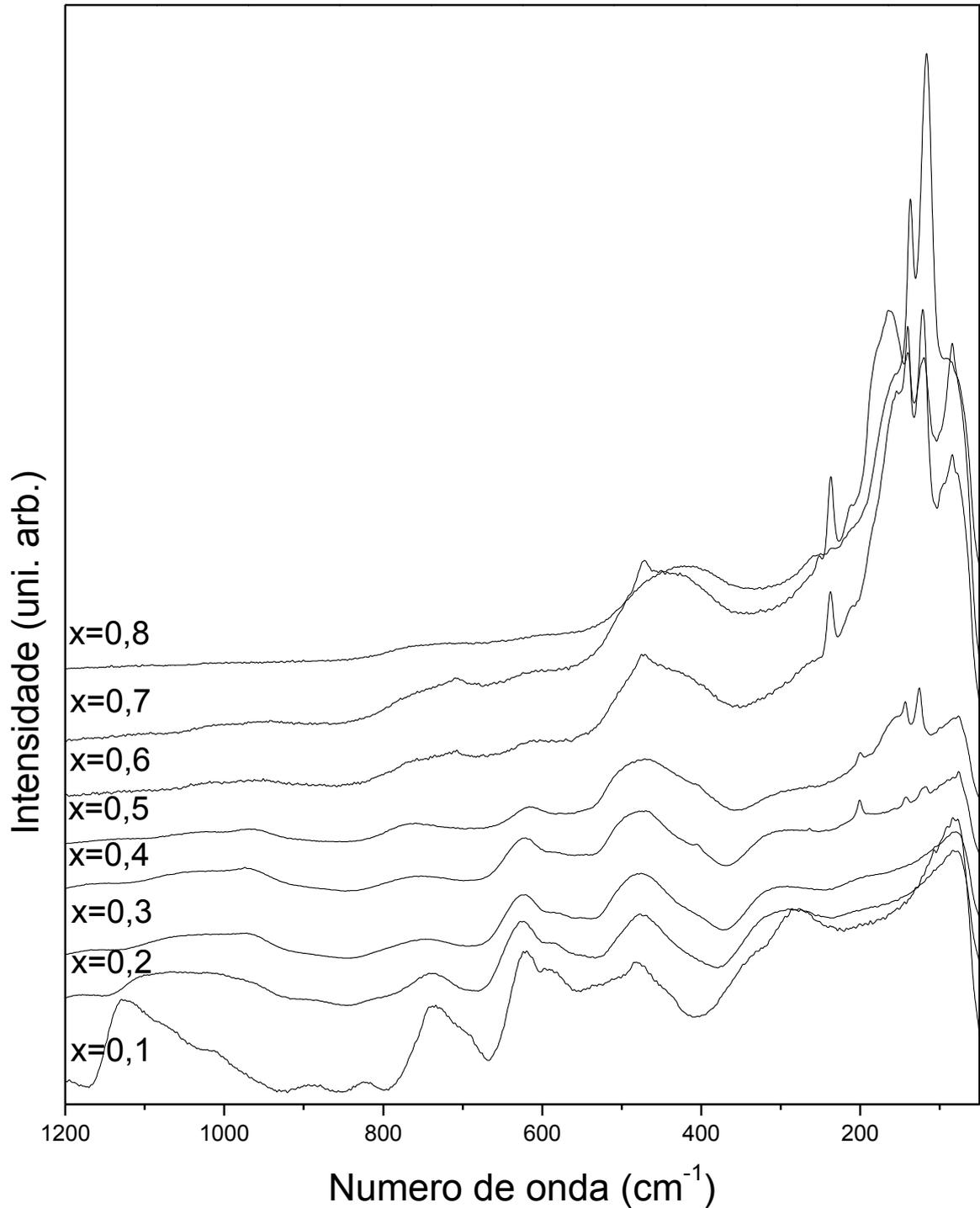
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O halo amorfo característico de materiais vítreos está presente no difratograma de todas as amostras em questão. Com o aumento da concentração de óxido de antimônio na rede vítrea, picos de difração passam a ser detectáveis. Comparando-se os padrões de difração obtidos com o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) observa-se que a fase cristalizada é a clinocervantita,  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ . Este resultado é esperado e está em acordo com o processo de oxidação que ocorre quando a senarmonita  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$  é aquecida e explica a presença de partículas de Telúrio elementar em meio à matriz vítrea. Desta forma, o aumento da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na composição aumenta também a quantidade de unidades octaédricas  $\text{SbO}_6$ , que dificultam a formação e a estabilização da rede vítrea, ocasionando a cristalização da fase cristalina durante o resfriamento do material fundido.

### 4.3.3 Espectroscopia Raman.

A Figura 40 mostra o espectro Raman dos vidros de composição ternária  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com  $y = 0,1$  e  $x = 0,1$  a  $0,8$ .

Figura 40-Espectro Raman dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com  $y = 0,1$



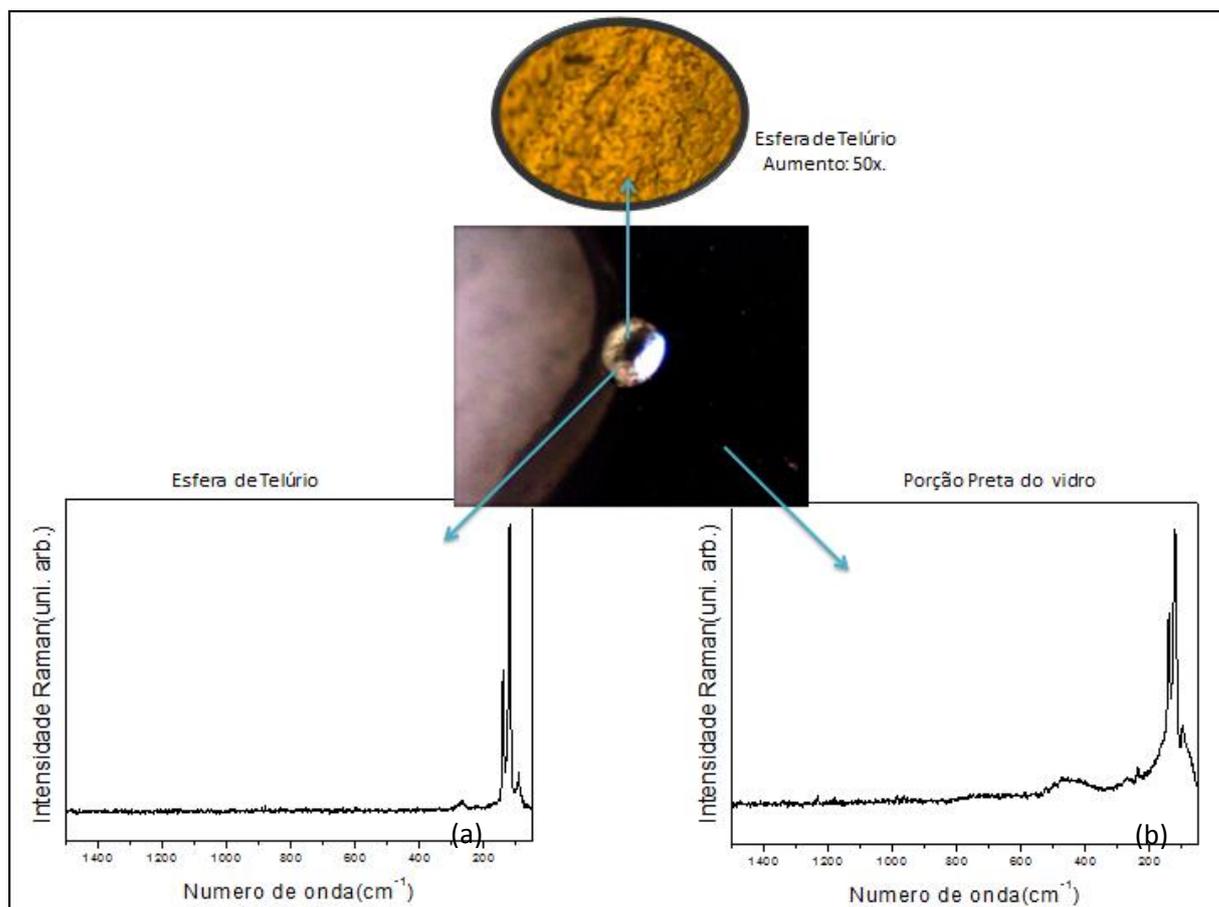
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Sais de polifosfato apresentam três modos vibracionais principais ativos no Raman: um entre 1350 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  referente ao  $\nu_{\text{sim}}$  e  $\nu_{\text{ass}}\text{PO}_2$ , um entre 1000 e 800  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao  $\nu_{\text{ass}}\text{P-O-P}$  e uma banda fraca em torno de 700  $\text{cm}^{-1}$  associada ao grupo P-O-P (COLTHUP, 1990). Como se observa na Figura 40, estas bandas encontram-se fortemente alargadas e com baixíssima intensidade, indicando que o modificador da rede vítrea,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , coordena-se tanto nas cadeias polifosfáticas quanto nas cadeias do  $\text{TeO}_2$ . Com o aumento da quantidade de óxido de antimônio na rede vítrea, essas bandas vão diminuindo de intensidade, indicando a contínua modificação estrutural que ocorre na rede vítrea.

O aumento da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na rede vítrea provoca também o surgimento de bandas intensas na região abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao Telúrio elementar, atribuídas na Tabela 4, indicando o processo de oxi-redução resultante do aquecimento do material na preparação do vidro.

Devido ao fato de ser possível observar as partículas de Telúrio na superfície do vidro, foram obtidos espectros Raman tanto da esfera de Telúrio quanto para a porção preta do vidro. A Figura 41 mostra a imagem do vidro  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com  $x = 0,8$  e  $y = 0,1$ . A imagem da esfera de Telúrio é colocada em evidência e obtida a partir de um microscópio óptico com aumento de 50x.

Figura 41-Espectro Raman da esfera de Telúrio



(a) e da porção preta (b) do vidro  $0.1\text{NaPO}_3 - 0.8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0.1\text{TeO}_2$

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Através da Figura 41(a) pode-se observar três bandas bem definidas abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $139$ ,  $118$  e  $92\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro da esfera de Telúrio atribuídas anteriormente na Tabela 4 (HER, 2013) (TORRIE, 1970) como modos vibracionais relacionados ao cristal de Telúrio. Em relação ao espectro da porção preta do vidro (Figura 41 (b)), podemos observar que a diferença entre estes dois espectros está, além da intensidade relativa das bandas, na presença de uma banda centrada em torno de  $450\text{ cm}^{-1}$  no espectro da porção preta que não está presente no espectro da esfera de Telúrio. De fato, na parte vítrea da amostra ainda há átomos de telúrio no estado de oxidação  $4+$  formando as ligações  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  e  $\text{Te-O-Sb}$  na rede vítrea, gerando a banda larga centrada em torno de  $450\text{ cm}^{-1}$  da matriz vítrea no espectro Raman.

#### 4.3.4 Tratamento térmico do vidro $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$

Como há o progressivo escurecimento dos vidros  $(1-x-y)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{TeO}_2$  com o aumento da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na composição foi realizado o tratamento térmico nas amostras transparente incolor ( $x = 0,3$ ,  $y = 0,1$ ) e marrom ( $x = 0,4$ ,  $y = 0,1$ ) a fim de saber se, como os vidros binários  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ , os vidros ternários também escurecem com aquecimento. A Tabela 8 apresenta as temperaturas e os tempos em que as amostras foram submetidas ao tratamento térmico.

Tabela 8- Temperaturas e tempos utilizados nos tratamentos térmicos do vidro  $0,6\text{NaPO}_3 - 0,3\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$  e  $0,5\text{NaPO}_3 - 0,4\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$ .

Composição	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Cor
$x = 0,3$	430	15	Marrom
$x = 0,3$		20	Preta
$x = 0,4$		15	Preta

A cor do material resultante é mostrada.

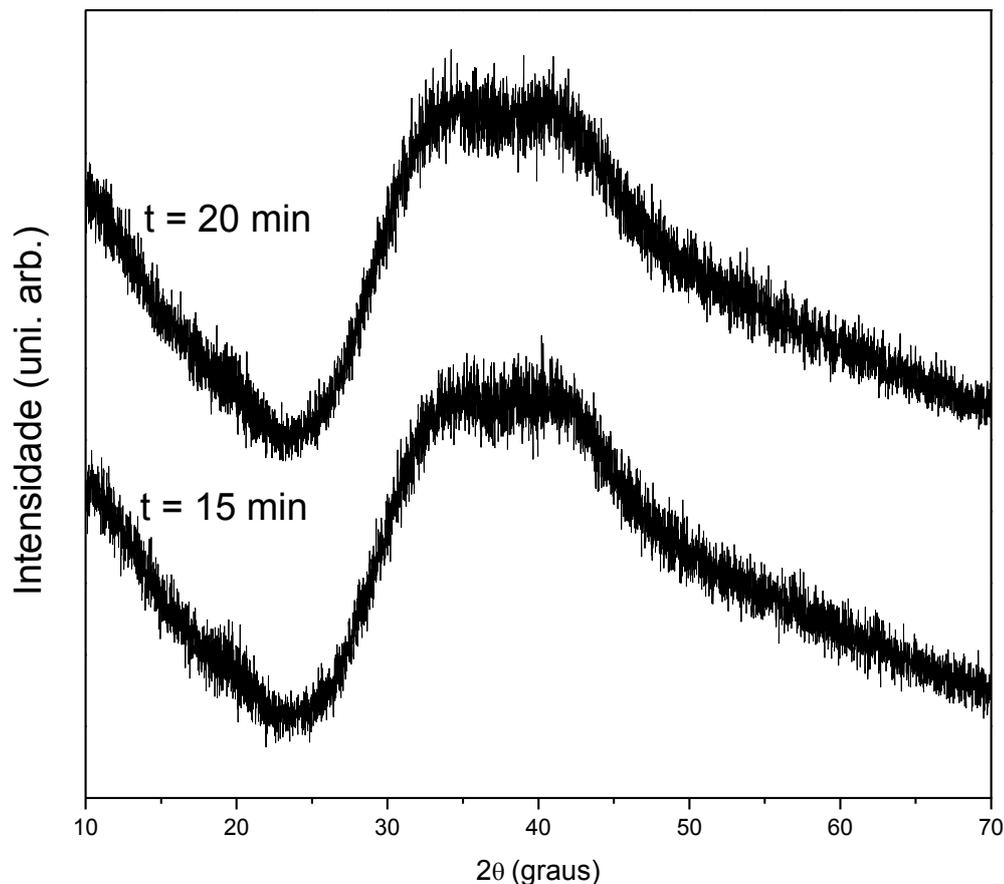
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O vidro com  $x = 0,3$ , inicialmente transparente incolor, torna-se marrom quando aquecido a  $430^\circ\text{C}$ , temperatura logo após o fraco pico exotérmico nas curvas DSC da Figura 37, por 15 minutos. Quando se aquece o vidro  $x = 0,3$  por 20 minutos, ele escurece, tornando-se preto. O vidro  $x = 0,4$ , inicialmente marrom, torna-se preto quando submetido a aquecimento por 15 minutos.

##### 4.3.4.1 Difração de raios X

A Figura 42 apresenta os difratogramas do vidro com  $x = 0,3$  e  $y = 0,1$  após tratamento térmico a  $430^\circ\text{C}$  durante 15 e 20 minutos.

Figura 42-Difração de raios X do vidro  $0,6\text{NaPO}_3 - 0,3\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{TeO}_2$  tratado termicamente por 15 e 20 minutos.

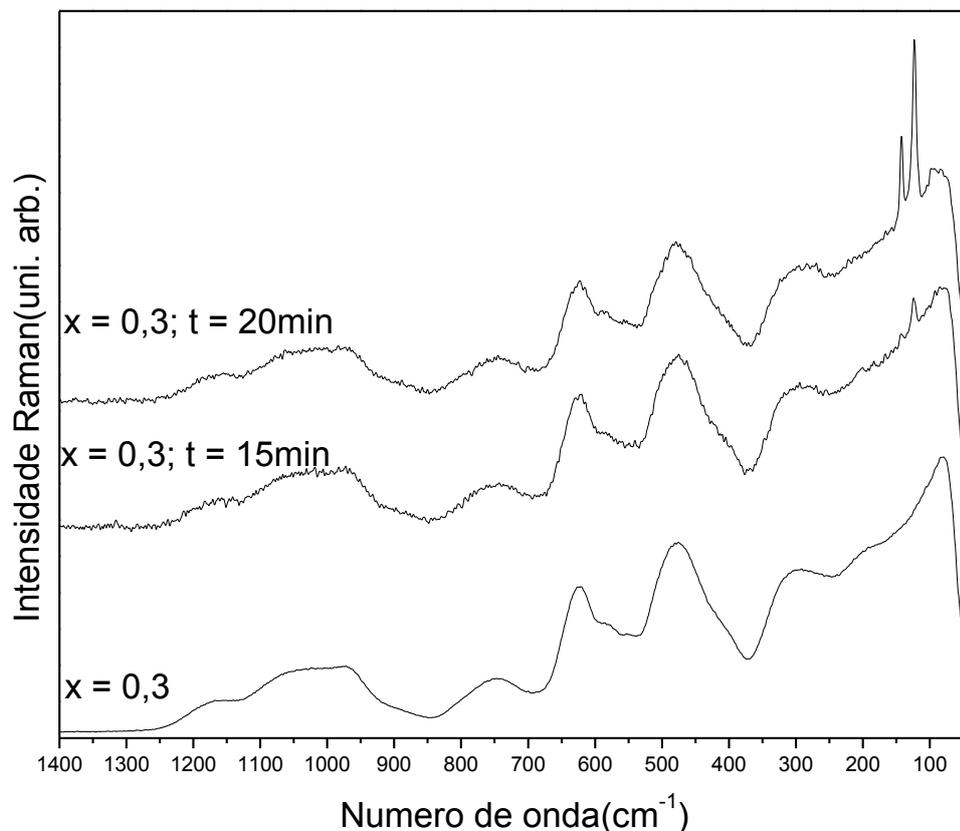


Fonte: ELABORADO PELO RPÓPRIO AUTOR

O halo amorfo característico de materiais vítreos está presente no difratograma das amostras em questão, e nenhum pico de difração é observado, indicando que o processo exotérmico nas curvas DSC (Figura 37) não está relacionado a processos de devitrificação. Além disso, revela que o processo de escurecimento do vidro também não está relacionado com processos de cristalização.

#### 4.3.4.2 Espectroscopia Raman

A Figura 43 apresenta os espectros Raman do vidro  $x = 0,3$  e  $y = 0,1$  após tratamento térmico a  $430^\circ\text{C}$  durante 15 e 20 minutos.

Figura 43-Vidro  $x = 0,3$  e  $x = 0,3$  tratado termicamente por 15 minutos e 20 minutos

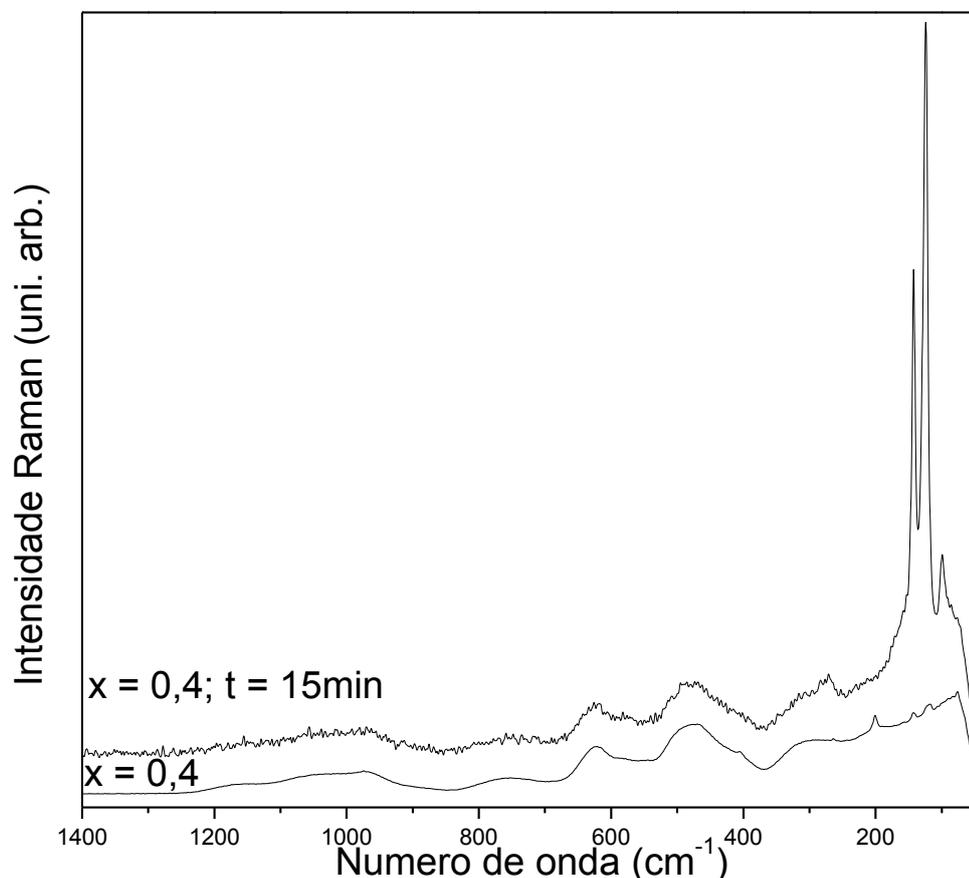
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Ao observarmos o espectros podemos notar a presença das bandas largas relativas a modos vibracionais do óxido de telúrio combinadas com os modos vibracionais relacionados ao polifosfato de sódio. Na região acima de  $200 \text{ cm}^{-1}$  não ocorre mudanças significativas nas bandas presentes indicando que o aquecimento do vidro acima de  $T_g$  durante o tratamento térmico não modifica a rede vítrea formada nem causa processo de cristalização, como visto através dos difratogramas obtidos na Figura 42.

Na região abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  observa-se que aparecem as bandas atribuídas a movimentos do Telúrio (ver Tabela 4) indicando que, assim como nos vidros binários, o tratamento térmico acima de  $T_g$  promove maior mobilidade dos átomos nas cadeias formadoras do vidro e a aproximação entre átomos de antimônio e telúrio através de uma reorganização estrutural ocasiona o processo de oxi-redução, gerando partículas de Telúrio. Esta reorganização estrutural, que ocorre quando o vidro é aquecido, muda seu índice de refração, tornando-o preto.

A Figura 44 apresenta os espectros Raman da amostra  $x = 0,4$  e da amostra tratada termicamente por 15 minutos.

Figura 44-Vidro  $x = 0,4$  e  $x = 0,4$  tratado termicamente por 15 minutos



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Ao observar os espectros acima podemos notar que não há mudanças significativas das intensidades das bandas na região acima de 200 cm<sup>-1</sup>. Com o escurecimento da amostra há o aumento da absorção da radiação incidente e menos fótons são espalhados, diminuindo a razão sinal-ruído Raman. Entretanto, as bandas na região abaixo de 200 cm<sup>-1</sup> aumentam de intensidade após o tratamento térmico do vidro  $x = 0,4$  indicando que, semelhantemente ao vidro  $x = 0,3$  e ao vidro binário  $x = 0,1$ , o tratamento térmico acima de  $T_g$  confere maior mobilidade aos átomos formadores das cadeias vítreas, promovendo o processo de oxidação e partículas de Telúrio são obtidas através de uma reorganização estrutural. O tratamento térmico realizado também ocasiona o escurecimento da amostra o que pode estar relacionado a processos de relaxação estrutural, que muda o índice de refração do vidro.

## 5. CONCLUSÕES

Os processos de oxi-redução gerados pelas transições de fases do óxido de antimônio durante a fusão dos precursores leva à produção de partículas de telúrio nos vidros, o que pode ser explorado na obtenção de compósitos vidro-metal de diferentes composições.

Após o preparo e caracterização dos vidros binários  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  foi possível atribuir e compreender os eventos térmicos e transformações estruturais que ocorrem nas amostras. Conforme esperado, vidros do sistema binário  $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  apresentam mudança estrutural na rede vítrea formada por unidades  $\text{TeO}_4\text{E}$  e  $\text{TeO}_3\text{E}$  dependendo da concentração de óxido de antimônio.

A presença de partículas metálicas na matriz vítrea foi confirmada pelo pico endotérmico nas curvas DSC em  $453^\circ\text{C}$ , temperatura de fusão do cristal de Telúrio, e também pela imagem de microscopia eletrônica juntamente com o resultado do EDS.

A coloração dos vidros binários  $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$  para  $x \geq 0,2$  pode estar relacionado principalmente à presença de Telúrio. A coordenação dos átomos de antimônio, muito polarizáveis, às cadeias formadoras dos vidros causa deslocalização da densidade eletrônica na estrutura do vidro, promovendo o processo de oxi-redução gerando partículas de Telúrio, que mudam a densidade do material, mudando o índice de refração dos vidros obtidos.

A atribuição completa dos espectros Raman e Infravermelho dos vidros binários mostrou a evolução estrutural que ocorre tanto devido à presença de modificador da rede vítrea nas diferentes composições, quanto por tratamento térmico em composições específicas.

Através do tratamento térmico efetuado nas amostras do vidro  $0,9\text{TeO}_2 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$  observou-se que ao submeter a amostra do vidro à temperatura próxima ao pico 1, na Figura 19, houve o gradativo escurecimento do vidro. Os resultados obtidos revelam que o escurecimento do vidro não se relaciona com o processo de cristalização de fases detectáveis por medidas de difração de Raios X. O escurecimento pode estar relacionado à formação de partículas de Telúrio, já que o tratamento térmico promove o processo de oxi-redução.

Os tratamentos térmicos efetuados revelaram a ocorrência de diferentes processos estruturais nos vidros, que levam à devitrificação da fase  $\gamma\text{-TeO}_2$  após um processo de estabilização da rede vítrea. O monitoramento do processo de escurecimento do vidro por difração de Raios X e espectroscopias Raman e Infravermelho leva à hipótese de que o pico próximo à  $T_g$  nas curvas DSC pode estar relacionado à uma estabilização pré-devitrificação através de uma reorganização das cadeias vítreas, o que também pode estar propiciando o processo de oxi-redução  $\text{Te}^{4+} + 2\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Te}^0 + 2\text{Sb}^{5+}$ . Uma das hipóteses que pode ser

levantada a respeito do escurecimento das amostras é que, na presença de óxido de antimônio e sob aquecimento, a estabilização das pontes simétricas da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> promove o processo de oxi-redução, gerando partículas de telúrio, o que pode causar mudança no índice de refração do vidro.

Os picos exotérmicos e endotérmicos da curva DSC do vidro 0,9TeO<sub>2</sub> – 0,1Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram atribuídos e estudados via tratamento térmico. Medidas de difração de Raios X, espectroscopias Raman e Infravermelho confirmaram as transformações estruturais ocorridas nas amostras tratadas.

Em temperaturas mais elevadas, a transição de fases  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> ocorre, conforme evidenciado pelas medidas de DRX, Raman e IV. Além disso, é proposto que a coordenação do óxido de antimônio à rede vítrea do TeO<sub>2</sub>, com suas longas cadeias simétricas Te<sub>-eq</sub>O<sub>ax</sub>-Te, seja responsável pelas propriedades térmicas, estruturais e ópticas nesses vidros, incluindo a coloração escura obtida em algumas amostras e após tratamentos térmicos.

A presença de partículas de Telúrio nos vidros ternários (1-x-y)NaPO<sub>3</sub> – xSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – yTeO<sub>2</sub> foi confirmada pelo pico endotérmico nas curvas DSC em 453°C e também através da espectroscopia Raman onde, com o aumento da concentração de óxido de antimônio na composição do vidro, as bandas características na região abaixo de 200cm<sup>-1</sup>, se tornam presentes e mais intensas no espectro das amostras.

De forma semelhante aos vidros binários, os vidros ternários (1-x-y)NaPO<sub>3</sub> – xSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – yTeO<sub>2</sub> com alta concentração de óxido de antimônio ( $x \geq 0,5$ ) também possuem coloração preta e apresentam cristais da fase  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, clinocervantita, em meio a matriz vítrea, confirmada por medidas DRX.

O tratamento térmico realizado nos vidros transparente incolor e marrom revelaram o processo de escurecimento dos vidros simultaneamente à formação de Telúrio elementar, como visto nos espectros Raman das amostras com  $y = 0,1$   $x = 0,3$  e  $0,4$ . Medidas DRX revelaram que o escurecimento do vidro não se relaciona a processos de cristalização já que apresentam-se sem picos de difração.

Desta forma, pode-se inferir que o escurecimento dos vidros ternários (1-x-y)NaPO<sub>3</sub> – xSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – yTeO<sub>2</sub> durante o tratamento térmico ocorre, semelhantemente aos vidros binários, através de reorganização estrutural das cadeias vítreas podendo conter átomos de antimônio, promovendo o processo de oxi-redução que resulta na presença de partículas de Telúrio e ocasionando a mudança irreversível do índice de refração dos vidros.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALMEIDA, F.J.M; **Obtenção de Vidros Fosfatos Contendo Ferro por Meio do Aquecimento em Fornos de Microondas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, SP, 2006.

ALVES, O. L. et al. Vidros. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, 2001. Edição especial; p. 13-24.

BERZELIUS, J. J. **Annal. Physik. Chem.**, 1834, v. 32, p. 577.

CASSANJES, Fábila Castro. **Vidros a Base de Óxido de Telúrio para Dispositivos Fotônicos**. 2003. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, SP, 2003.

CEBRIANO, T. et al. Micro- and nanostructures of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown by evaporation-deposition: Self assembly phenomena, fractal and dendritic growth. **Materials Chemistry and Physics**. 2012. v.135. p. 1096-1103.

CERIOTTI, M. et al. Ab-initio study of the vibrational properties of crystalline TeO<sub>2</sub>: the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases, **Phys. Rev.** 2006. v. 73, p. 104304-1/13.

CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C. et al. Crystal Structure, Raman Spectrum and Lattice Dynamics of a New Metastable Form of Tellurium Dioxide:  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2000. v.61, p. 1499-1507.

CHARTON, P. et al. Glasses in the TeO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Binary System. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2003. v. 316, p. 189-197.

CHARTON, P. et al. Raman and Crystallization behaviors of TeO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**; 2003. v. 321, p. 81-88<sup>a</sup>.

CHERIN, P. et al. Two-Dimensional Refinement of The Crystal Structure of Tellurium. **Short Communication**. 1967. v. 23. p. 670-671.

CODY, C. A. et al. Vibrational and Thermal Study of Antimony Oxides. **Inorganic Chemistry**. 1979. v. 18, p. 1572-1576.

COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIBERLAY, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3 ed. San Diego: Academic Press, Inc 1990.

ERSUNDU, A. E. et. al. Characterization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or WO<sub>3</sub> Containing Tellurite Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2012 v. 358, p. 641-647.

FARADAY, M. **Philos. Trans. Roy, Soc.** 1830. v. 49

FELTZ, A. **Amorphous Inorganic Materials and Glasses**. 1 ed. Berlim, VCH, 1993

FRANCO, Douglas Fazza. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.

GOLDSHIMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII. **Vid. Akad. Skr Oslo**. 1926, v. 8 p.137

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**, Berlin, Springer Verlag. 1995.

HER, Y. C. et al. Growth Mechanism of Te Nanotubes by a Direct Vapor PhaseP and their Room-Temperature CO and NO<sub>2</sub> Sensing Properties. **Nanotechnology**. 2013. v. 24. p. 215603 1-9.

JAMAL., A. et al. Studies on Photocatalytic Degradation of Acridine Orange and Chloroform Sensing Using as-Grown Antimony Oxide Microstructures. **Materials Sciences and Applications**. 2011. v. 2. p. 676-683.

KLEIN, C.; HURLBUT JR, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21 ed. New York: John Wiley' Sons Inc. 1993.

MESSADDEQ, S.H. et al. Study of the photosensitivity of GeS binary glasses to 800nm femtosecond pulses. **Optical Society of America**. 2012, v. 20. p. 2824-2831.

NOGUERA, O. et al. Vibrational and Structural Properties of Glass and Crystalline Phases of TeO<sub>2</sub>, **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2003. v. 330, p. 50-60.

NOGERA, Olivier. **Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) Faculdade de Ciências e Técnicas. Universidade de Limoges, Limoges, 2003<sup>a</sup>.

ORMAN, Robin, George. **Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências). Departamento de Física. Universidade de Warwick, Reino Unido, 2005.

REN, G. et al. Synthesis of  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanorods by a Facile Hydrothermal route. **Materials Letters**. 2009. v. 63, p. 605-607.

ŠANTIĆ, A. et al. Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses. **Croatica Chemica Acta**. 2008. v. 81, p. 559-567.

SOM, T. et al. Nanosilver enhanced upconversion fluorescence of erbium ions in Er<sup>3+</sup>: Ag-antimony glass nanocomposites. **Journal of Applied Physics**; 2009. v. 105, n. 013102, p. 1-8. <sup>a</sup>

SOM, T. et al. Enhancement of Er<sup>3+</sup> upconverted luminescence in Er<sup>3+</sup>: Au-antimony glass dichroic nanocomposites containing hexagonal Au nanoparticles. **Journal Optical Society of American**. 2009. v. 26, p. B21-B27. <sup>b</sup>

SOM, T. et al. Surface Plasmon Resonance and Enhanced Fluorescence Application of Single-step Synthesized Elliptical Nano Gold-embedded Antimony Glass Dichroic Nanocomposites. **Plasmonics**. 2010. v. 5, p. 149-159

SOM, T. et al. Core-Shell Au-Ag Nanoparticles in Dielectric Nanocomposites with Plasmon-Enhanced Fluorescence: A New Paradigm in Antimony Glasses. **Nano Res**. 2009. v. 2, p. 607-616.

SOURI, D. et al. Band Gap Determination by Absorption Spectrum Fitting Method (ASF) and Structural Properties of Different Compositions of (60-x) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40TeO<sub>2</sub>-xSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2003. v. 316, p.189-197.

STANWORTH, J. E. **Journal Society. Glass Technology**, 1952. v. 36, p. 217-241.

SU, X. et al. The Dependence of Photosensitivity on Composition for Thin Films of Ge<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Se<sub>1-x-y</sub> Chalcogenide Glasses. **Applied Physics A**. 2013 v. 113. p. 575-581.

TORRIE, B. H. Raman Spectrum of Tellurium. **Solid State Communication**. 1970. v. 8, p. 1899-1901.

VOLOSHINOV, V. B. et al. Acousto-Optic Properties of Tellurium that are Useful in Anisotropic Diffraction. **Journal of Optics a: Pure and Applied Optics**. 2008. v. 10. p. 095002 1-9.

WATANABE, M.; KATO, M. The Chemical Structure of Glasses of the  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$  Systems. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. 1972. v. 45. p. 1058-1060.

WATANABE, M.; The Chemical Structure of Glasses of the  $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_4$ . **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. 1973. v. 46. p. 2468-2469.

ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **Journal of the American Chemical Society**, 1932, v. 54, n. 10, p.3841-3851