



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Síntese e Caracterização do sistema vítreo  
 $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{WO}_3$ ”**

**BRUNO CESAR TEIGA**

Ilha Solteira – SP

2009



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Síntese e Caracterização do sistema vítreo  
 $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{WO}_3$ ”**

**BRUNO CESAR TEIGA**

**Orientador:** Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -  
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do  
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP

2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

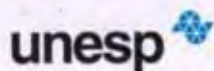
T263s Teiga, Bruno Cesar.  
Síntese e caracterização do sistema vítreo  $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$  / Bruno Cesar

Teiga. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009.  
58 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009

Orientador: Marco Antonio Utrera Martines  
Bibliografia: p. 55-58

1. Vidros fostatos. 2. Impedância. 3. Síntese. 4. Tungstênio. 5. Caracterização estrutural.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

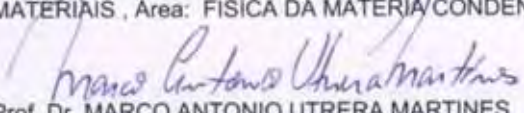
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO:** Síntese e Caracterização do Sistema Vitreo (1 - x) NaPO<sub>3</sub> - (x) WO<sub>3</sub>

**AUTOR:** BRUNO CESAR TEIGA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES

Departamento de Química / Câmara de Ensino - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS

  
Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. SILVIO CESAR DE OLIVEIRA

Departamento de Química / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS/ Campo Grande

Data da realização: 04 de maio de 2009.

## Dedicatória

Aos meus pais José Roberto e Vera pelo amor, carinho, esperança confiados todos os dias e sobretudo por me deixar a maior herança *O CONHECIMENTO*.

Aos meus irmãos Renan e Rodolfo, pela grande amizade e apoio quando mais precisei.

À Renata pela paciência e conforto durante essa empreitada.

*“Não são os grandes planos que dão certo; são os pequenos detalhes”*

Stephen Kanitz

## **Agradecimentos**

Ao professor Dr. Marco Antonio Utrera Martines, meus sinceros agradecimentos quanto à orientação, paciência, amizade e liberdade para trabalhar, sem as quais esse trabalho não poderia ser realizado.

Aos professores do departamento de Física e Química, que por muitas vezes me ajudaram a superar as barreiras que apareceram pelo caminho.

A todos os funcionários da instituição, que sempre se prontificaram a ajudar.

Aos amigos pela compreensão, amizade, e paciência nos momentos necessários.

À minha família pelo amor incondicional, por estarem sempre ao meu lado e mostrar que sempre devemos confiar em si mesmos por maior e mais difícil que a jornada possa parecer.

A todos que de uma maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao bom Deus, a graça de estar simplesmente vivo, e poder chegar até aqui.

A todos o meu sincero agradecimento.

## Resumo

### Síntese e caracterização do sistema vítreo $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$

Os vidros fosfatos contendo óxido de tungstênio apresentam grande interesse tecnológico devido às suas propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e elétricas obtidas pela inserção de átomos de tungstênio dentro da rede vítrea. Neste trabalho foram preparadas amostras vítreas do sistema binário pelo método convencional fusão-resfriamento, variando  $x = 0, 10, 30$  e  $60$ . Os materiais inicialmente em pó foram misturados e aquecidos à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 1h para a remoção de água e gases adsorvidos. Então, foram fundidos à temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , o líquido resultante foi mantido a esta temperatura por 1 h para garantir a homogeneização e finalmente o material fundido foi rapidamente resfriado em um molde de latão pré-aquecido abaixo da temperatura de transição vítrea. O recozimento foi realizado nesta temperatura por 1 h para minimizar as tensões mecânicas. As propriedades dielétricas e a dependência da condutividade com a composição química, temperatura e frequência foram avaliadas pela espectroscopia de impedância (IS). Um mecanismo de condução iônico foi observado para composições de  $\text{WO}_3 < 30 \text{ \%mol}$ . Uma mistura entre os mecanismos de condução iônica e eletrônica foi observada para  $\text{WO}_3 > 30 \text{ \%mol}$ . Aglomerados das unidades de  $\text{WO}_6$  foram observados nas amostras contendo grandes quantidades de  $\text{WO}_3$  sugerindo uma possível conexão entre estes aglomerados e os mecanismos de condução. As técnicas espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e difração de raios-X foram usadas para a caracterização no presente trabalho.

## Abstract

### System vitreous synthesis and characterization $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$

Tungsten oxide containing-phosphate glasses present interesting technological because of the specific thermal, mechanical, optical and electrical properties obtained by insertion of tungsten atoms inside the glass network. Vitreous samples of binary system  $(100 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{WO}_3$  were prepared by conventional melt-quenching, varying  $x = 0, 10, 30$  and  $60$ . The powdered starting materials were mixed and heated at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h to remove water and adsorbed gases. Then, they were melted at temperature around  $1100^\circ\text{C}$ , the resulting liquid was kept at that temperature for 1 h to ensure homogenization and finally the melt was rapidly cooled in a brass mold preheated below the glass transition temperature. Annealing was implemented at this temperature for 1 h to minimize mechanical stress. Dielectrics properties and the dependence of the conductivity with chemical composition, temperature and frequency have been evaluated by impedance spectroscopy (IS). An ionic conduction mechanism was observed for composition of  $\text{WO}_3 < 30 \text{ mol}\%$ . A mixed electronic and ionic conductivity mechanism was observed for  $\text{WO}_3 > 30 \text{ mol}\%$ . Clusters of  $\text{WO}_6$  units were observed in samples with high  $\text{WO}_3$  content and a possible connection between these clusters and the conduction mechanism has been suggested. In the present work the techniques Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) was used for characterization.



## SUMÁRIO

<b>I.</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>11</b>
1.1.	Histórico .....	11
1.2.	Definição de Vidro .....	12
1.3.	A transição vítrea.....	15
1.4.	Teoria de formação vítrea.....	17
1.5.	Vidros Fosfatos.....	20
1.5.1.	Aplicações dos vidros fosfatos .....	22
1.6.	Caracterização .....	23
1.6.1.	Impedância Elétrica .....	23
1.6.2.	Calorimetria diferencial de varredura.....	27
1.6.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	28
1.6.4.	Difração de Raios-X.....	30
<b>II.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>32</b>
<b>III.</b>	<b>Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>33</b>
3.1.	Preparação dos vidros $(100-x)\text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$ .....	33
3.2.	Caracterização das amostras.....	35
3.2.1.	Espectroscopia de Impedância .....	35
3.2.2.	Calorimetria diferencial de varredura.....	36
3.2.3.	Espectroscopia no infravermelho .....	36
3.2.4.	Difração de Raios-X.....	37
<b>IV.</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>38</b>
4.1.	Espectroscopia de Impedância .....	38
4.2.	Calorimetria diferencial de varredura.....	49
4.3.	Espectroscopia no Infravermelho .....	51
4.3.	Difração de raios-X .....	53
<b>V.</b>	<b>Conclusão .....</b>	<b>55</b>
<b>VI.</b>	<b>Perspectivas.....</b>	<b>55</b>
<b>VII.</b>	<b>Referências .....</b>	<b>56</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática bidimensional. a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição $A_2O_3$ , b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade <sup>4</sup> .....	12
Figura 2: Mudança no volume durante o resfriamento de um líquido (L: líquido, LS: líquido super-resfriado, $\Delta V_f$ : descontinuidade no volume específico), comparação entre um resfriamento rápido e um lento, evidenciando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). <sup>4</sup> .....	16
Figura 3: Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição, $T_g$ . $\beta$ é a taxa de resfriamento, onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ . Porção destacada: intervalo de transição $T_g$ . <sup>4</sup> .....	17
Figura 4: Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador $Na_2O$ ; (a) estrutura $SiO_2$ intacta; (b) formação de um par de oxigênios não ligantes <sup>4</sup> .....	20
Figura 5: Estrutura bidimensional para vidros silicatos (a) e vidro fosfato (b).....	21
Figura 6: Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfatos. <sup>12</sup> .....	21
Figura 7: Forma retangular da impedância ( $Z$ ), representada no plano complexo.....	24
Figura 8: Esquema do compartimento da amostra na análise DSC <sup>29</sup> .....	27
Figura 9: Espectro eletromagnético enfatizando a região do visível.....	28
Figura 10: As regiões do infravermelho próximo, médio e distante.....	29
Figura 11: Campos elétricos e magnéticos de uma onda eletromagnética.....	29
Figura 12: Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg <sup>29</sup> .....	31
Figura 13: Rampas de aquecimento e patamares utilizados para as quatro amostras.....	34
Figura 14: Representação esquemática do molde de latão, utilizado para verter os vidros.....	35
Figura 15: Dependência da temperatura de transição vítrea $T_g$ em função da composição para o sistema $(1-x)NaPO_3 - (x)WO_3$ <sup>30</sup> .....	35
Figura 16: Condutividade em função da frequência para a composição $NaPO_3$ em diferentes temperaturas.....	39
Figura 17: Condutividade em função da frequência para a composição $90 NaPO_3 - 10WO_3$ em diferentes temperaturas.....	39
Figura 18: Condutividade em função da frequência para a composição $70 NaPO_3 - 30WO_3$ em diferentes temperaturas.....	40

Figura 19: Condutividade em função da frequência para a composição 40 NaPO <sub>3</sub> – 60WO <sub>3</sub> em diferentes temperaturas.....	40
Figura 20: Representação da desidratação do fosfato. <sup>32</sup> .....	41
Figura 21: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição 100NaPO <sub>3</sub> .....	42
Figura 22: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição 90NaPO <sub>3</sub> – 10WO <sub>3</sub> .....	43
Figura 23: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição 70NaPO <sub>3</sub> – 30WO <sub>3</sub> .....	43
Figura 24: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição 40NaPO <sub>3</sub> – 60WO <sub>3</sub> .....	44
Figura 25: Condutividade pelo inverso da temperatura para diferentes composições (x = 0, 10, 30 e 60) em uma frequência fixa de 70 kHz.....	45
Figura 26: Condutividade pela frequência em 40°C, para as quatro amostras.....	46
Figura 27: Condutividade pela frequência em 200°C, para as quatro amostras.....	46
Figura 28: Condutividade em função da composição para a temperatura de 40°C.....	47
Figura 29: Condutividade em função da composição para a temperatura de 200°C.....	48
Figura 30: Ilustração de um agrupamento “cluster” das unidades de WO <sub>6</sub> <sup>31</sup> .....	48
Figura 31: Representação esquemática dos mecanismos de condução em função da composição e temperatura. ....	49
Figura 32: Curva de análise térmica diferencial dos vidros (1-x) NaPO <sub>3</sub> – (x) WO <sub>3</sub> .....	50
Figura 33: Espectros de transmissão para as amostras no intervalo de 1400 à 400 cm <sup>-1</sup> .....	51
Figura 34: Difratoograma de raios-X para as amostras: Branco, 10WO <sub>3</sub> , 30WO <sub>3</sub> e 60WO <sub>3</sub> evidenciando uma estrutura amorfa.....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 adaptada da Ref.1. ....	14
Tabela 2: Composição dos vidros fosfatos de sódio contendo óxido de tungstênio. ....	33
Tabela 3: Temperatura de recozimento em função da composição.....	34
Tabela 4: Dimensões das amostras após a metalização.....	36
Tabela 5: Temperatura de transição vítrea em função da composição de WO <sub>3</sub> .....	50
Tabela 6: Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão segundo a literatura representados pelos números entre parênteses e os valores obtidos em laboratório fora dos parênteses apresentados na Figura 31 <sup>40</sup> .....	53

# I. Introdução

## 1.1. Histórico

A prática de se trabalhar com vidro teve seu início na antiguidade, constituindo um fascinante grupo de materiais, tanto sob os aspectos fundamentais quanto sob suas aplicações. Na história humana, os vidros estão entre os materiais mais antigos já estudados, evidências arqueológicas comprovam que vidros naturais chamados de *obsidian* e *tektites* formados quando alguns tipos de rochas são fundidas em elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente, permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e para sua defesa<sup>1</sup>.

Acredita-se que os primeiros objetos de vidro produzidos pelo homem datam de 7000 a.C a 4000 a.C e foram encontrados no Egito e na Mesopotâmia<sup>2</sup>, segundo relatos de Plínio, grande naturalista romano, em sua enciclopédia "*Naturalis História*" os marinheiros de um barco fenício, ao desembarcarem na costa da Síria, improvisaram fogões sobre a areia fazendo uso de blocos de salitre. Após algum tempo observaram que, sob altas temperaturas, um líquido brilhante escorria e se solidificava rapidamente.

Dos escassos registros históricos existentes, sobre a fabricação de vidros, há uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal, aproximadamente 650 anos a.C., escrita em caracteres cuneiformes que dizia: "*Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal e você obterá um vidro*". Mostrando que estes tipos de materiais vítreos eram obtidos a partir de álcalis naturais, ricos em sódio, cálcio e silício, os quais são utilizados nos dias atuais, conhecido comercialmente como sodalina ( $\text{Na}_2\text{CaO-SiO}_2$ )<sup>3</sup>.

Após isso, a arte de produzir vidros se difundiu pelos outros continentes, onde várias técnicas e um grande aperfeiçoamento foram desenvolvidos na obtenção e produção de materiais vítreos.

Porém não havia a preocupação com o estudo científico das propriedades físicas e químicas desses materiais, até o século XIX<sup>2,3</sup>, quando em 1875 alguns cientistas alemães desenvolveram vidros especiais na Universidade de Jena, na Alemanha, o que marcou o início da ciência do vidro. Posteriormente Zachariasen, em 1932, propõe a hipótese da rede aleatória e as regras para formação vítrea<sup>2</sup>.

## 1.2. Definição de Vidro

No meio científico, há muita controvérsia quanto à definição dos vidros. No entanto, uma definição clássica muito usada classifica o vidro como um sólido amorfo, não cristalino, que exibe o fenômeno da transição vítrea ou de transformação vítrea ( $T_g$ ), determinando em qual intervalo de temperatura o material líquido passa para o estado vítreo, propriedade que diferencia o vidro de um cristal. Por vezes, esse material é referido como líquido *super-resfriado*. Um material é chamado de amorfo quando não possui simetria a longo alcance em sua rede. Por outro lado, entende-se por sólido todo material rígido que não *escoa* quando é sujeito a forças moderadas<sup>4</sup>.

Visando explicar e entender a estrutura dos vidros<sup>5</sup>, Zachariasen, em 1932, publicou o artigo “*The Atomic Arrangement in Glass*” (*O Arranjo Atômico em Vidros*), no qual propõe como base estrutural para a formação de vidros o processo de fusão-resfriamento. Zachariasen propôs que o “arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade”. Segundo o pesquisador<sup>5</sup>, o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro, é a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional. A Figura 1 ilustra o exemplo do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal e a rede desordenada de um vidro, onde é possível observar a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance.

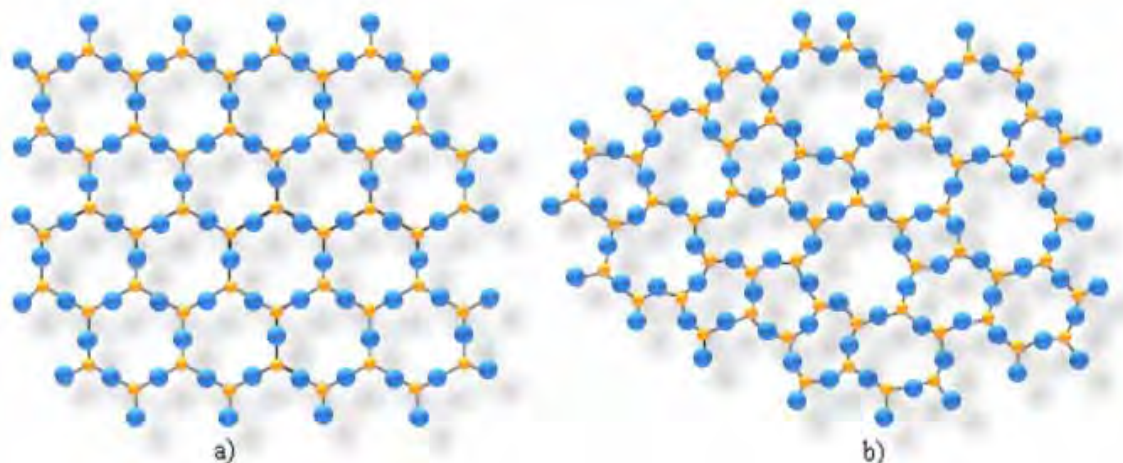


Figura 1: Representação esquemática bidimensional. a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ , b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade<sup>4</sup>.

Pelo conceito de vidro aceito na época da publicação de Zachariasen sobre a “hipótese da rede aleatória”, tem-se a seguinte definição<sup>5</sup>: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional com ausência de simetria e periodicidade”.

Desde então, muitos pesquisadores buscam por uma definição rigorosa para os vidros, no entanto, ainda não existe uma definição universalmente aceita. Muitos insistem no critério de que “o vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão, enrijecido por resfriamento, sem cristalização”. Na realidade, há duas definições que explicam melhor o comportamento de um vidro<sup>4</sup>, que são:

- Operacional: “Um vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização”;
- Estrutural: “Vidro é um sólido não cristalino”.

Essas definições são muito usadas, porém nenhuma delas é completamente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples, é de caráter geral. Embora o vidro seja verdadeiramente um sólido não cristalino, nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel<sup>4</sup>, que às vezes pode ser levado à condição vítrea por um tratamento apropriado.

A definição operacional exige uma pequena ajuda no que diz respeito a sua origem ou modo de preparação do material. Além disso, alguns materiais não-cristalinos não podem ser produzidos pelo processo de resfriamento rápido “*quenching*” de um líquido, os quais necessitam de métodos de preparação especiais<sup>4</sup>.

Em definições modernas de vidros encontramos as seguintes expressões usadas freqüentemente: sólido não-cristalino, sólido amorfo, material vítreo e vidro. Estas expressões são usadas como sinônimas. A Tabela 1 mostra algumas das definições para vidros encontradas na literatura. De acordo com Gupta<sup>6</sup>, cada uma das expressões implica num conceito específico, sendo assim, não podem ser tomadas como sinônimas. Para Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos os materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Conforme esses aspectos um sólido não-cristalino seria um

vidro quando apresentasse o fenômeno da transição vítrea, e seria um sólido amorfo quando não apresentasse tal fenômeno<sup>6</sup>.

Tabela 1: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 adaptada da Ref.1.

<i>Autor</i>	<i>Ano</i>	<i>Definição</i>
<i>Elliott</i> <sup>7</sup>	(1990)	“Vidros são materiais amorfos, que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”.
<i>Zarzycki</i> <sup>4</sup>	(1991)	“Vidro é um sólido não-cristalino que exibe o fenômeno de transição vítrea”.
<i>Varshneya</i> <sup>8</sup>	(1994)	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X”.
<i>Doremus</i> <sup>9</sup>	(1994)	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo”.
<i>Shelby</i> <sup>10</sup>	(1997)	“Vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.



O conjunto de definições para vidros existentes na literatura tem como origem a fundamentação das definições estruturais e operacionais. Este fato pode ser observado nas definições que são apresentadas na Tabela 1, as quais descrevem que os vidros são sólidos não-cristalinos, que possuem ausência de simetria e periodicidade translacional a longo alcance e exibem o fenômeno de transição vítrea.

### **1.3. A transição vítrea**

Com a diminuição da temperatura, a mobilidade em nível atômico, dentro do líquido, diminui e os átomos tendem a se “congelar” espacialmente. Processo este perceptível em um intervalo de temperatura, conhecida como transformação ou transição vítrea<sup>4</sup>.

Se no processo de resfriamento, a taxa for tão lenta, que permita o arranjo atômico, haverá uma diminuição descontínua do volume ( $\Delta V_f$ ). O material sofrerá contração, porém não haverá variação da temperatura, como pode ser visualizado na ilustração da Figura 2. Essa diminuição do volume e constância da temperatura pode ser explicada pela perda de energia através de calor latente. Pois, a perda de calor é compensada pela diminuição do volume específico. Essa diminuição é devida ao arranjo atômico, e conseqüentemente a diminuição da entropia<sup>4</sup>. Neste ponto ocorrerá uma mudança de estado e com isso teremos a formação de um cristal. Entretanto, se a diminuição da temperatura for tão rápida que não permita o arranjo atômico, haverá uma diminuição contínua do volume do material, que passará do estado líquido (L) para um estado com grande viscosidade, conhecido como líquido super-resfriado (LS) ou líquido-metaestável. Haverá um ponto em que a viscosidade será tão grande que a mobilidade atômica será muito pequena, neste ponto, o material adquire o comportamento de um sólido<sup>4</sup>. Esse ponto é conhecido como temperatura de transição vítrea, que é onde ocorre a transição vítrea, ou seja, o material deixa de ser um líquido e passa a ser considerado um sólido, porém, mantendo as características estruturais do líquido. Por fim, com a continuação do resfriamento teremos a formação de um vidro<sup>4</sup>.

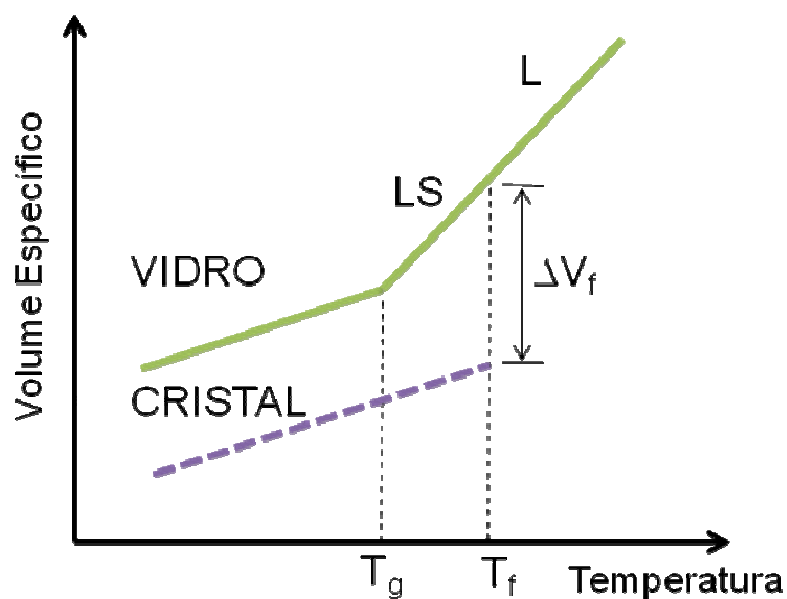


Figura 2: Mudança no volume durante o resfriamento de um líquido (L: líquido, LS: líquido super-resfriado,  $\Delta V_f$ : descontinuidade no volume específico), comparação entre um resfriamento rápido e um lento, evidenciando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ).<sup>4</sup>

A Figura 3 ilustra a influência da taxa de resfriamento ( $\beta$ ) quanto à posição do ponto de transição vítrea  $T_g$ . Os valores de  $T_g$  obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo sofrer pequenas variações. Portanto, deve-se ser completamente rigoroso quando se referir ao valor de  $T_g$ , pois é necessário indicar o método usado e as condições no qual foram obtidos<sup>4</sup>.

Para pressão constante, a posição do ponto da temperatura de transição vítrea  $T_g$  não é tão bem definida como a temperatura de fusão  $T_f$ , variando ligeiramente com a taxa de resfriamento ( $\beta$ ) sofrida pelo líquido. Um resfriamento rápido desloca a  $T_g$  para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento desloca a  $T_g$  para baixas temperaturas. A dependência da temperatura de transição vítrea com a velocidade de resfriamento pode ser explicada através do conceito de tempo de relaxação molecular, o que é caracterizado como sendo o tempo necessário à adaptação da estrutura quando há uma variação de temperatura.

Por essa razão é preferível substituir o conceito de  $T_g$  por intervalo de transição vítrea ou intervalo de transformação vítrea  $T_g$ , onde os limites inferior e superior são definidos, respectivamente, por uma taxa de resfriamento<sup>4</sup> alta e baixa utilizadas para determinar a  $T_g$ .

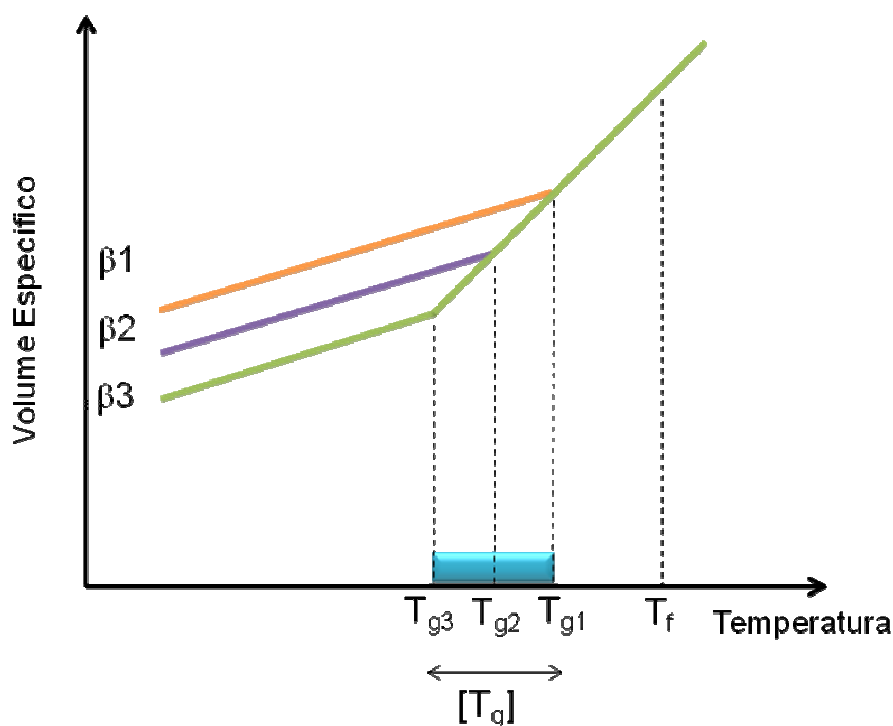


Figura 3: Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição,  $T_g$ .  $\beta$  é a taxa de resfriamento, onde  $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$ . Porção destacada: intervalo de transição  $T_g$ <sup>4</sup>.

#### 1.4. Teoria de formação vítrea

Há basicamente duas teorias que governam o campo da formação vítrea. São duas concepções distintas, sendo que a primeira busca solucionar a capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais, isto é a geometria das entidades que constituem o vidro, forças de ligação, etc., enquanto a segunda refere-se à formação vítrea, como sendo a capacidade de um material evitar a cristalização, respectivamente teorias estrutural e cinética. O presente trabalho se atem apenas à concepção estrutural da formação vítrea, uma vez se enfatizou o emprego de técnicas que trazem informações estruturais.

Diante de um cenário onde se encontra uma surpreendente diversidade de substâncias formadoras de vidro, é difícil atribuir critérios que sejam válidos para cada caso. Em suma, as teorias estruturais se embasam na descrição da estrutura vítrea de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimento das ligações químicas.

A mais simples e mais antiga teoria de formação vítrea baseou-se nas observações de Goldschmidt<sup>11</sup> (1926) sobre os vidros com estequiometria  $A_mO_n$ . Empiricamente, Goldschmidt sugeriu o critério de formação vítrea sendo a razão dos raios iônicos do cátion e

do oxigênio,  $r_{\text{cátion}}/r_{\text{oxigênio}}$ , onde para os óxidos formadores vítreos essa razão seria de 0,2 a 0,4. Sua motivação estava no fato de que tais razões produziram cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum em todos os vidros conhecidos até aquela época<sup>11</sup>.

No entanto, um exame mais completo demonstra que o critério de Goldschmidt para diferentes casos é inadequado, como por exemplo, o óxido de berílio (BeO) que satisfaz o critério, porém não se vitrifica<sup>4</sup>.

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos, foi proposta por Zachariasen<sup>5</sup> em 1932. Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e também por raciocínio empírico<sup>4</sup>, estabeleceu um conjunto de regras que causou impacto substancial nas pesquisas de vidros, pois era capaz de explicar por que o SiO<sub>2</sub> era formador de rede e o Na<sub>2</sub>O não formador, e ainda, o motivo pelo qual quando combinados formavam sistemas vítreos. Essa análise de Zachariasen elencou as seguintes considerações<sup>4,5</sup>:

1. As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, devido às propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
2. Assim como os cristais, os vidros consistem de uma “estrutura” tridimensional estendida, mas a característica difusa do difratograma de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como nos cristais.

A estrutura pode ser analisada em termos de poliedros de coordenação dos cátions envolvidos por um número variado de íons de oxigênio, onde no caso dos óxidos cristalinos os poliedros podem ter vértices, arestas ou faces comuns<sup>4</sup>. Zachariasen<sup>5</sup> admitiu que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam também ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis. No caso de diferentes formas cristalinas do SiO<sub>2</sub> (cristobalita, quartzo, tridimita, etc.), a estrutura é formada por tetraedros SiO<sub>4</sub> unidos pelos vértices, e no caso do SiO<sub>2</sub> vítreo, a estrutura é formada com os mesmos SiO<sub>4</sub> unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos<sup>4</sup>.

A análise detalhada de estruturas formadas por diferentes coordenações levou Zachariasen a estabelecer as seguintes regras para a formação vítrea<sup>4,5</sup>:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo  $A_2O_3$  quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos  $AO_2$  e  $A_2O_5$  quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos  $AO_3$  e  $A_2O_7$  quando os oxigênios estiverem dispostos na forma octaédrica<sup>4</sup>.

Após Zachariasen foram introduzidos os termos formadores para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e modificadores (ou deformadores) para os óxidos que não participam diretamente dessa estrutura. Aos cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que quando misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediários.

Basicamente, como outrora mencionado, os elementos que constituem os vidros óxidos podem ser classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários. Os formadores participam efetivamente da estrutura fundamental do vidro. Dentre eles podemos destacar Si, Ge, P, As e Sb que se ligam covalentemente ao O, formando assim uma estrutura vítrea.

Os modificadores são representados pelas ligações iônicas com ânions da estrutura vítrea.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  entre outros, são exemplos de modificadores de rede. Neste caso os íons ligam-se aos átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um cátion formador ou ainda a estruturas que possuem excesso de cargas negativas. A Figura 4 ilustra a ação produzida por cada molécula de  $Na_2O$  introduzida. Uma ligação Si-O-Si é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não-satisfeita de um Si com dois Si-O<sup>-</sup> formados. As duas cargas negativas de oxigênio são compensadas pela presença nas vizinhanças de um par de cátions  $Na^+$  que asseguram a neutralidade eletrostática do material.

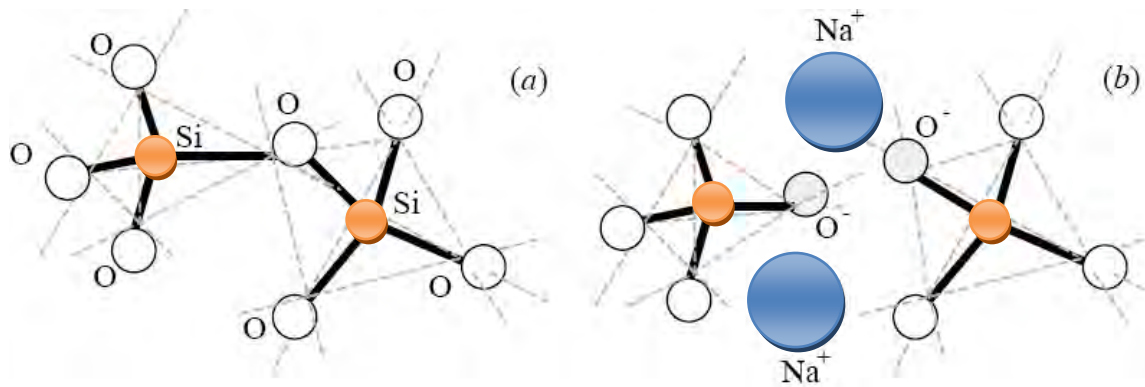


Figura 4: Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (a) estrutura  $\text{SiO}_2$  intacta; (b) formação de um par de oxigênios não ligados<sup>4</sup>.

Os elementos intermediários podem atuar como formadores ou modificadores, mesmo não atuando diretamente como um formador podem entrar nas estruturas vítreas completando-as, como exemplo,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , entre outros.

### 1.5. Vidros Fosfatos

O pentóxido de fósforo  $\text{P}_2\text{O}_5$  é um clássico formador de vidro que atende a diversos critérios previstos pela teoria de Zachariasen<sup>5</sup>. A base estrutural desses vidros é um tetraedro constituído por um átomo de fósforo no centro, ligado a quatro átomos de oxigênio localizado nos vértices.

Tanto os vidros constituídos apenas por fosfato, como as composições binárias e de maior complexidade, apresentam estruturas fundamentais com coordenação tetraédrica  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Os vidros fosfatos, assim como os silicatos, encontram-se na forma tetraédrica, sendo diferenciados pelo número de ligações simples, chamadas de pontes; para vidros fosfatos existem três ligações simples que se ligam a outras unidades  $(\text{PO}_4)^{3-}$  e uma ligação dupla, com um átomo de oxigênio, denominada não-ponte. A Figura 5 representa a estrutura bidimensional para um vidro silicato e fosfato contendo sódio ( $\text{Na}^+$ ) como elemento modificador da rede vítrea.

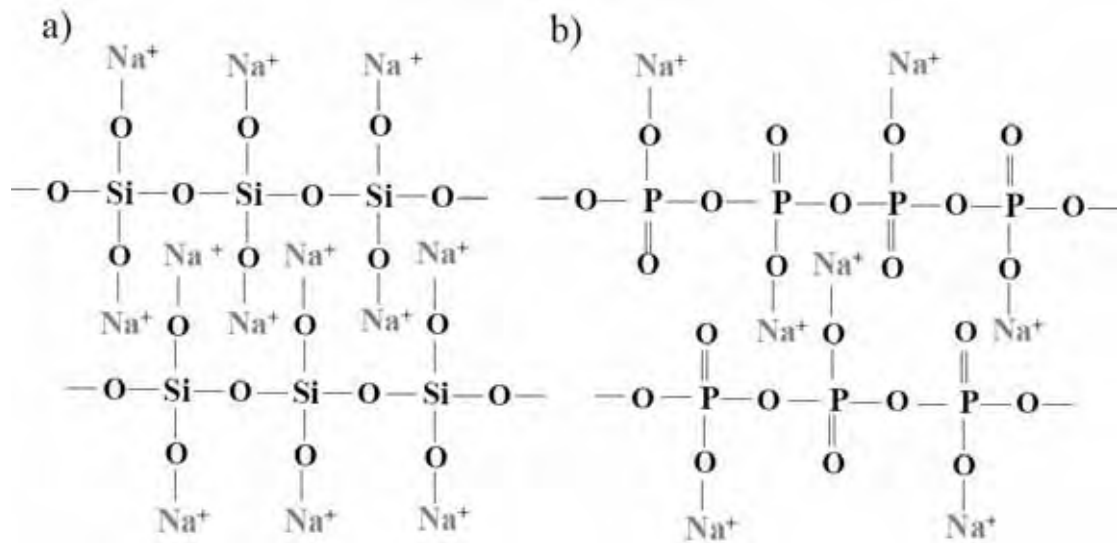


Figura 5: Estrutura bidimensional para vidros silicatos (a) e vidro fosfato (b).<sup>12</sup>

Os grupos de tetraedros são qualificados quanto ao número de oxigênios ligados por tetraedro  $n$ , também chamados de oxigênio ponte, usando se a terminologia  $Q^n$ .<sup>13,14,15</sup>

Os grupos estruturais  $Q^3$  demonstram predominantemente cadeias tridimensionais interconectadas e são altamente higroscópicos, são denominados ultrafosfatos, possuindo três oxigênios ponte.

Os grupos estruturais  $Q^2$  apresentam principalmente longas cadeias lineares ou configurações em formato de um anel e são menos higroscópicos, recebem o nome de metafosfato, possuindo dois oxigênios pontes.

Os grupos  $Q^1$  formam dímeros ou aparecem na extremidade de uma determinada cadeia. São denominados pirofosfatos, e possuem um oxigênio ponte.

Os tetraedros do grupo  $Q^0$  recebem o nome de ortofosfatos e apresentam-se isolados, não possuindo oxigênios pontes. A Figura 6 mostra esquematicamente os grupos tetraédricos que podem ser formados em um vidro fosfato.

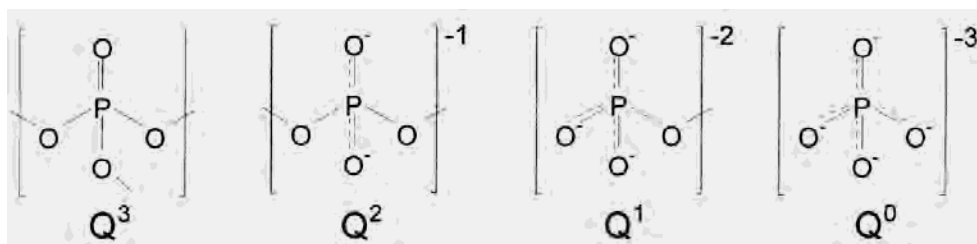


Figura 6: Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfatos.<sup>13</sup>

### 1.5.1. Aplicações dos vidros fosfatos

Como já mencionado o pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) é um bom formador de vidro, porém, altamente higroscópico, conferindo baixa estabilidade química quando submetidos a locais úmidos. Até mesmo poucas quantidades de água da ordem ppm, podem alterar abruptamente sua viscosidade. Por esse motivo, até a década de 80, os vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados em aplicações que requeressem ambientes com baixa umidade relativa<sup>16</sup>.

Contudo, a adição de íons metálicos origina uma despolimerização da rede com os íons metálicos, quebrando as ligações P-O-P e criando átomos de oxigênio não-ligados na estrutura vítrea. Assim, cátions modificadores de di- ou polivalentes podem formar ligação cruzada entre átomos de oxigênio não-ligados de duas cadeias de fosfato. Este cruzamento de ligações pode aumentar a força de ligação e a durabilidade química<sup>17</sup>.

A introdução de trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) pode aumentar consideravelmente a durabilidade química e a estabilidade térmica contra a devitrificação, observando que a mudança na composição do vidro altera suas propriedades.

A possibilidade de estudar vidros contendo óxido de tungstênio foi primeiramente reportada por W. A. Weyl em 1944<sup>18</sup>. Pequenas quantidades de óxido de tungstênio  $WO_3$  eram incorporadas para realizar o estudo da cor dos elementos. O primeiro exemplo de vidros contendo grandes quantidades de  $WO_3$  foi dado por J. J. Rothermel em 1949<sup>19</sup>, o qual utilizou o óxido de tungstênio como um modificador da rede vítrea aumentando a resistência à corrosão atmosférica.

Nos anos de 1960 e 1970, o óxido de tungstênio foi muito usado para o desenvolvimento de selantes de vidro<sup>20,21</sup>. Paralelamente inúmeros estudos das propriedades de condução elétrica destes vidros correlacionados à presença de óxido de tungstênio para diferentes graus de oxidação foram reportados<sup>22,23,24</sup>.

Vidros fosfatos de composição  $(1-x) NaPO_3 - (x)WO_3$  exibem particular propriedades ópticas tais como absorção não-linear<sup>25</sup> ou fotossensibilidade que dependem diretamente da concentração em  $WO_3$ <sup>17</sup>. Exibem ainda um expressivo coeficiente de expansão térmica, baixa dispersão óptica e baixas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) que também dependem da composição de  $WO_3$ , conferindo a esses materiais interesse tecnológico<sup>26</sup>.

O presente trabalho foi motivado pela escassez de estudos sobre as propriedades elétricas para o sistema vítreo em questão, onde verificou a ausência de trabalhos científicos para o vidro em questão.



## 1.6. Caracterização

### 1.6.1. Impedância Elétrica

Há muitos anos, a análise de impedância tem sido utilizada como ferramenta importante no estudo do comportamento de materiais em diversas áreas, dentro de centros de pesquisa e desenvolvimento, assim como em vários setores da indústria que envolve a fabricação de materiais, a produção de vidros, entre outros.

Ao se aplicar em um elemento de circuito uma diferença de potencial alternada, que varia de forma senoidal com o tempo, como por exemplo:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (01)$$

onde a frequência do sinal é  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ , obtém-se como resposta uma corrente do tipo:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (02)$$

onde  $\theta$  corresponde à diferença de fase entre tensão e corrente, a qual será nula em sistemas puramente resistivos.

Para um elemento de circuito puramente resistivo, a relação entre a corrente e a tensão é expressa pela lei de Ohm dada por:

$$V(t) = R.I(t) \quad (03)$$

O tratamento matemático de sistemas que apresentam maior complexidade é facilitado quando se representa as grandezas envolvidas na forma de números complexos. Assim, podemos escrever a tensão e a corrente da forma:

$$V(t) = V_m (\cos(\omega t) + i \text{sen}(\omega t)) = V_m e^{i\omega t} \quad (04)$$

$$I(t) = I_m e^{i(\omega t + \theta)} \quad (05)$$

onde  $V_m$  e  $I_m$  representam respectivamente a voltagem máxima e corrente máxima. A impedância ( $Z$ ) pode ser dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m}{I_m} e^{-i\theta} \quad (06)$$

onde

$$|Z(\omega)| = \frac{V_m}{I_m} \quad (07)$$

A impedância pode ainda ser escrita utilizando a equação de Euler, onde pode-se escrever  $Z(\omega)$  na forma retangular, e representá-la no plano complexo Figura 7, tem-se:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (08)$$

onde

$$Z' = \text{Re}[Z] = |Z| \cos(\theta) \quad (09)$$

$$Z'' = \text{Im}[Z] = |Z| \text{sen}(\theta) \quad (10)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (11)$$

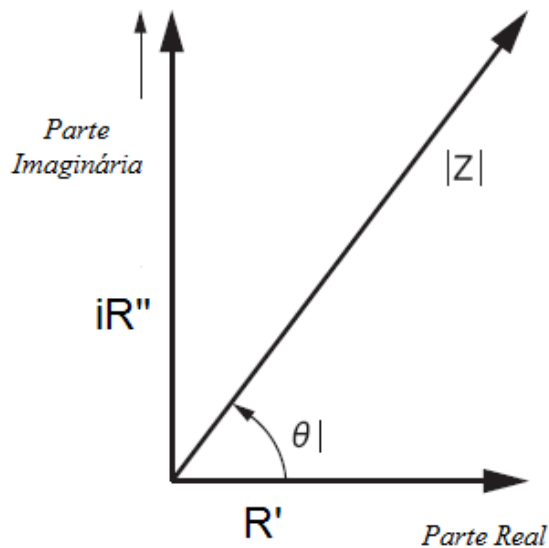


Figura 7: Forma retangular da impedância ( $Z$ ), representada no plano complexo.<sup>27</sup>

Para se estudar um material através da espectroscopia de impedância, preenche-se um capacitor com o material a ser analisado e observa-se o comportamento das partes real e imaginária da impedância, dentro de um intervalo de frequências.

Para se calcular a condutividade real utiliza-se a relação envolvendo a frequência angular  $\omega$ , a constante dielétrica imaginária  $\epsilon''$  e a permissividade do vácuo  $\epsilon_0$ .

$$\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (12)$$

### 1.6.1.1. Capacitores e Dielétricos

Capacitores são dispositivos elétricos capazes de armazenar energia elétrica. Dielétricos são materiais de baixa condutividade elétrica como, polímeros, cerâmicas, vidros e etc. Tais materiais apresentam uma constante de proporcionalidade característica do material, chamada de constante dielétrica  $\epsilon$ , que tem por finalidade enfraquecer o campo elétrico gerado entre as placas do capacitor, possibilitando uma maior armazenagem de carga <sup>28</sup>.

A capacidade de armazenamento de um capacitor é conhecida como capacitância. A capacitância é a medida da quantidade de carga elétrica que pode ser armazenada nas placas do capacitor, ou seja, quanto maior a capacitância maior será a energia armazenada.

É possível armazenar energia na forma de energia potencial em um campo elétrico, como acontece nos capacitores. Talvez o arranjo mais comum para capacitores seja o de *placas paralelas* cuja capacitância está relacionada pela equação:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (13)$$

Em que  $\epsilon_0$ , A e d são respectivamente a constante de permissividade no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m), área e a distância entre as placas do capacitor.

Também se pode definir a equação do capacitor quando um dielétrico (material isolante) é introduzido entre as placas do mesmo. Quando isso ocorre a capacitância aumenta por um fator  $\epsilon$ , conhecida como constante dielétrica do dielétrico. Quando o interior de um capacitor é preenchido por um dielétrico de constante dielétrica  $\epsilon$ , todas as equações contendo

a permissividade do vácuo  $\epsilon_0$  devem ser modificadas substituindo  $\epsilon_0$  por  $\epsilon' \epsilon_0$ <sup>28</sup>. A equação acima sofre uma mudança, ficando:

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (14)$$

Quando um dielétrico é submetido à presença de um campo elétrico podemos verificar duas possibilidades em termos atômicos ou moleculares:

- (a) As moléculas de alguns dielétricos, como a água, possuem momentos dipolares elétricos permanentes. Nesses materiais, conhecidos como dielétricos polares, os dipolos elétricos tendem a se alinhar com um campo elétrico externo. Como as moléculas estão constantemente se chocando umas com as outras devido à agitação térmica, o alinhamento não é perfeito, mas tende a aumentar quando o campo elétrico aumenta, ou quando a temperatura diminui, já que neste caso a agitação térmica é menor.<sup>28</sup>
- (b) A polarização dipolar também ocorre para moléculas sem momento de dipolo permanente (dielétricos apolares), ou seja, quando essas moléculas são colocadas na presença de um campo elétrico elas adquirem momento dipolo induzido polarizando o dielétrico.<sup>28</sup>

Nesse sistema podemos ainda estabelecer uma relação entre a capacitância real e a teórica, equação (15) pode ser usada para determinar a constante dielétrica real, bem como, a imaginária (*perdida no sistema*) equação (16).

$$\epsilon'' = \frac{C}{C_0} \quad (15)$$

$$D = \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (16)$$

A tangente de perda ( $\tan \delta$ ) ou fator de dissipação ( $D$ ) é definida como uma propriedade do material dielétrico, na qual não depende da geometria do mesmo. A tangente de perda indica o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material. Este tempo provoca uma diferença de fase na corrente induzida no dielétrico, sendo essa

diferença definida em termos do ângulo  $D$ . Assim, a tangente de perda indica uma "perda" de energia devido ao tempo necessário para a polarização do material e também está relacionada com o armazenamento de carga.

### 1.6.2. Calorimetria diferencial de varredura

A técnica de análise térmica (DSC) é muito utilizada para determinar propriedades térmicas dos vidros associadas às transições de fase. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas, que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos, ou mudanças na capacidade calorífica<sup>29</sup>.

A técnica explora a quantidade de energia fornecida para o sistema, composto por uma cápsula contendo amostra e outra a referência, que são submetidos à um programa de aquecimento linear. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente uma cápsula vazia. À medida que a temperatura do local onde estão as cápsulas é elevada, a uma velocidade de aquecimento constante, a temperatura da amostra ( $T_a$ ) e da referência ( $T_r$ ) irão se manter igualadas até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Podendo ser exotérmica no caso de  $T_a$  ser maior que  $T_r$  por um curto intervalo de tempo, ou endotérmica para  $T_a$  menor do que  $T_r$ <sup>29</sup>.

A Figura 8 ilustra o diagrama dos compartimentos da amostra (A) e referência (R) com fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, que atuam como termômetros resistivos e aquecedores<sup>29</sup>.

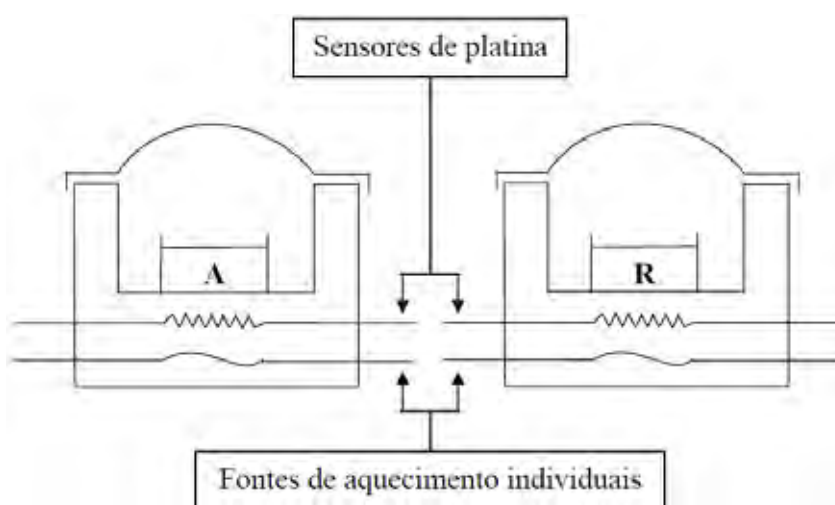


Figura 8: Esquema do compartimento da amostra na análise DSC<sup>29</sup>.

### 1.6.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Frederic Willian Herschel, descobre em 1800 a radiação infravermelha, cem anos depois iniciam-se investigações de absorção no infravermelho para moléculas. Em 1940 surgem os primeiros espectrômetros de infravermelho que utilizavam um prisma como elemento dispersor, já em 1950, os espectrômetros passam a incorporar o interferômetro de Michelson, como aparelhos dispersivos, sendo este um método de caracterização mais refinado. Através de microcomputadores pode-se realizar a transformada de Fourier para obter gráficos de absorção. Dentre as vantagens dos espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), podemos anunciar: rápida aquisição de espectro, possível realização de várias medidas, melhoramento do sinal-ruído e número reduzido de componentes ópticos do equipamento.

A Figura 9 representa um espectro eletromagnético com os vários comprimentos de ondas e com especial atenção à luz visível. Se começarmos a diminuir o comprimento de onda da radiação eletromagnética, atingiremos uma região conhecida como região do infravermelho.

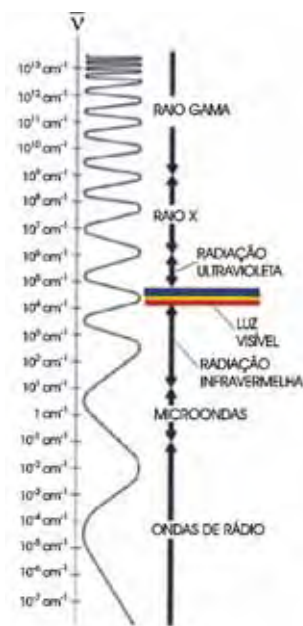


Figura 9: Espectro eletromagnético enfatizando a região do visível.

Como pode-se observar a região do infravermelho é relativamente grande, a Figura 10 mostra as divisões dessa faixa de radiação: infravermelho próximo, compreendido de 12500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; infravermelho médio, entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  e infravermelho distante ou longínquo, de 400 a 10  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 10: As regiões do infravermelho próximo, médio e distante.

### 1.6.3.1. Princípios da espectroscopia no infravermelho

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre um material, os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma alteração no comportamento vibracional e/ou rotacional da mesma. Vale enfatizar que a radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas, a absorção da radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais. Para ocorrer uma absorção na região do infravermelho, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento rotacional ou vibracional. Apenas nessas condições o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de seus movimentos. A Figura 11, indica os campos elétricos e magnéticos de uma onda eletromagnética.

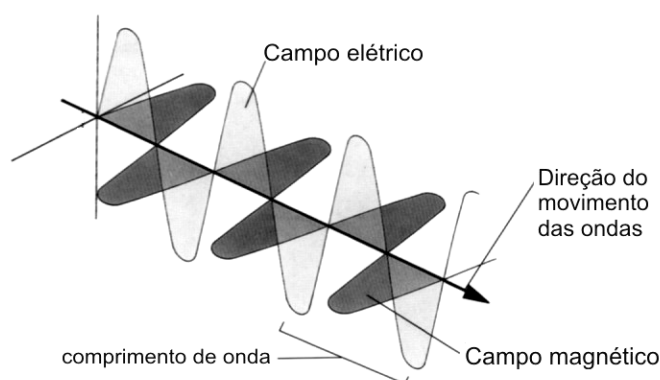


Figura 11: Campos elétricos e magnéticos de uma onda eletromagnética.

Assim pode-se determinar um espectro para a absorção no infravermelho, contudo para que ocorra uma absorção e uma respectiva alteração no comportamento das moléculas

faz se necessário uma coincidência da frequência da radiação com o material assim como uma mudança do momento dipolo elétrico durante essa vibração.

Classifica-se uma absorção no infravermelho como ativa, se as frequências normais de vibração estiverem associadas à mudança do momento dipolo, ou inativa, se as frequências normais de vibração provocar mudança na distribuição de carga.

#### 1.6.4. Difração de Raios-X

Quando estamos tratando de um vidro, esperamos que sua estrutura seja amorfa, pode-se fazer tal caracterização utilizando-se da técnica de difração de raios-X. Os raios-X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com a matéria. Os fenômenos resultantes da desaceleração destes elétrons são complexos, contudo basicamente resultam dois tipos gerais de interação dos elétrons com os átomos do material alvo<sup>30</sup>.

- i. Um elétron com alta velocidade pode remover outro elétron das camadas mais internas de um átomo, ionizando-o. Quando esta camada fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios-X característico (radiação  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica.
- ii. Um elétron também pode ser desacelerado, simplesmente perdendo energia ao passar pelo forte campo elétrico gerado pelo núcleo do mesmo átomo. Esta diminuição de energia  $\Delta E$  do elétron torna-se um fóton de raios-X de frequência  $\nu$ , dada pela equação de Einstein.

O fenômeno da difração de raios-X envolve a interação entre radiação eletromagnética X e a matéria, em resumo envolve a análise da diferença de caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina, como ilustra a Figura 12. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do analisado, ou seja, considerando uma estrutura cristalina, seus átomos estão arranjados de uma forma organizada e periódica, e a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela *Lei de Bragg*, como mostra a equação (17):



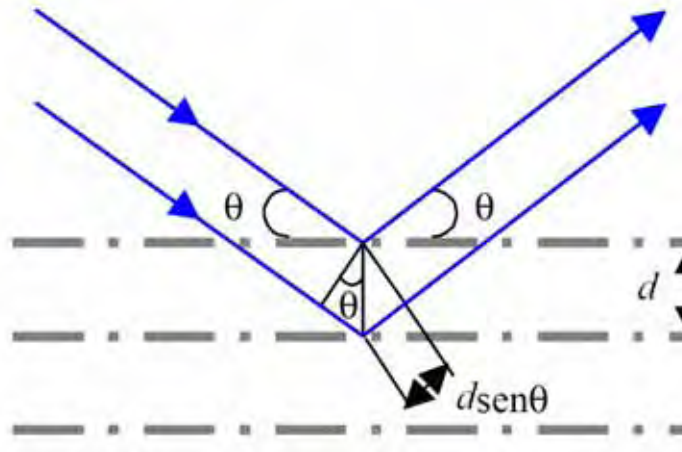


Figura 12: Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg<sup>30</sup>.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (17)$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão,  $\theta$  o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão,  $\lambda$  comprimento de onda e  $d$  é a distância entre os planos adjacentes.

## II. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho abrangem a síntese do sistema  $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$  através do processo fusão-resfriamento para composições de  $x = (0, 10, 30 \text{ e } 60)$ , e os estudos das propriedades elétricas em função de diferentes parâmetros como frequência, temperatura e composição, bem como o uso de outras técnicas como espectroscopia de impedância com transformada de Fourier, calorimetria diferencial de varredura e difração de raios-X, para a caracterização estrutural

### III. Procedimentos Experimentais

Serão descritos a seguir os procedimentos para a preparação e caracterização das amostras vítreas.

#### 3.1. Preparação dos vidros $(100-x)\text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$

Os vidros fosfatos estudados no presente trabalho foram preparados pelo método de resfriamento rápido “*melt quenching*”, respeitando um patamar de temperatura para recozimento em função da composição, utilizando-se os reagentes analíticos: polifosfato de sódio,  $(\text{NaPO}_3)_n$  (Merck, 99+%) e óxido de tungstênio,  $\text{WO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99+%). Foram preparadas quatro amostras de vidro, variando-se a composição de óxido de tungstênio e fosfato de sódio, como ilustra a Tabela 2.

Tabela 2: Composição dos vidros fosfatos de sódio contendo óxido de tungstênio.

<i>Composição</i>	<i>Nome</i>	<i>NaPO<sub>3</sub> (%mol)</i>	<i>WO<sub>3</sub> (%mol)</i>
NaPO <sub>3</sub>	Branco	100	0
90NaPO <sub>3</sub> -10WO <sub>3</sub>	10WO <sub>3</sub>	90	10
70NaPO <sub>3</sub> -30WO <sub>3</sub>	30WO <sub>3</sub>	70	30
40NaPO <sub>3</sub> -60WO <sub>3</sub>	60WO <sub>3</sub>	40	60

Os reagentes em pó foram pesados em balança analítica e misturados em almofariz através da maceração nas proporções adequadas seguindo os cálculos estequiométricos.

A Figura 13 ilustra as rampas de aquecimento e seus respectivos patamares, as misturas foram fundidas em cadinho de platina, sendo inicialmente aquecidas à taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 60 minutos, para a remoção de água e gases adsorvidos<sup>31</sup>. Finalizado este processo, a temperatura do forno foi elevada até  $1100^\circ\text{C}$ , à taxa de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , permanecendo neste patamar durante 60 minutos, para assegurar a homogeneidade da fusão<sup>31</sup>. As rampas foram as mesmas para as quatro amostras vítreas.

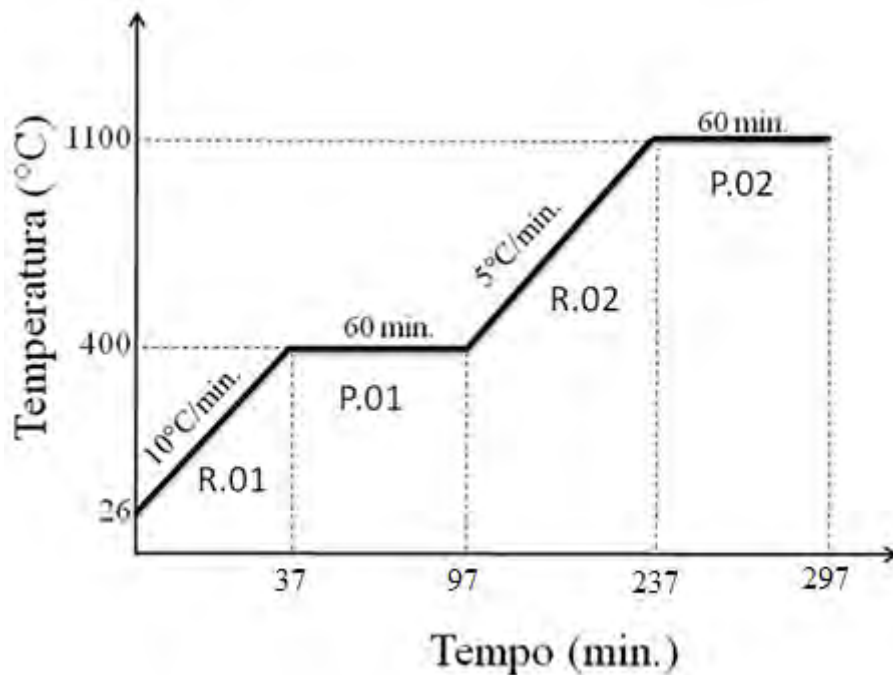
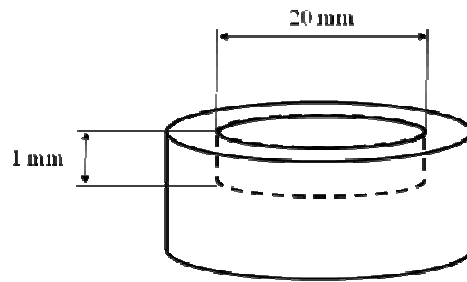


Figura 13: Rampas de aquecimento e patamares utilizados para as quatro amostras.

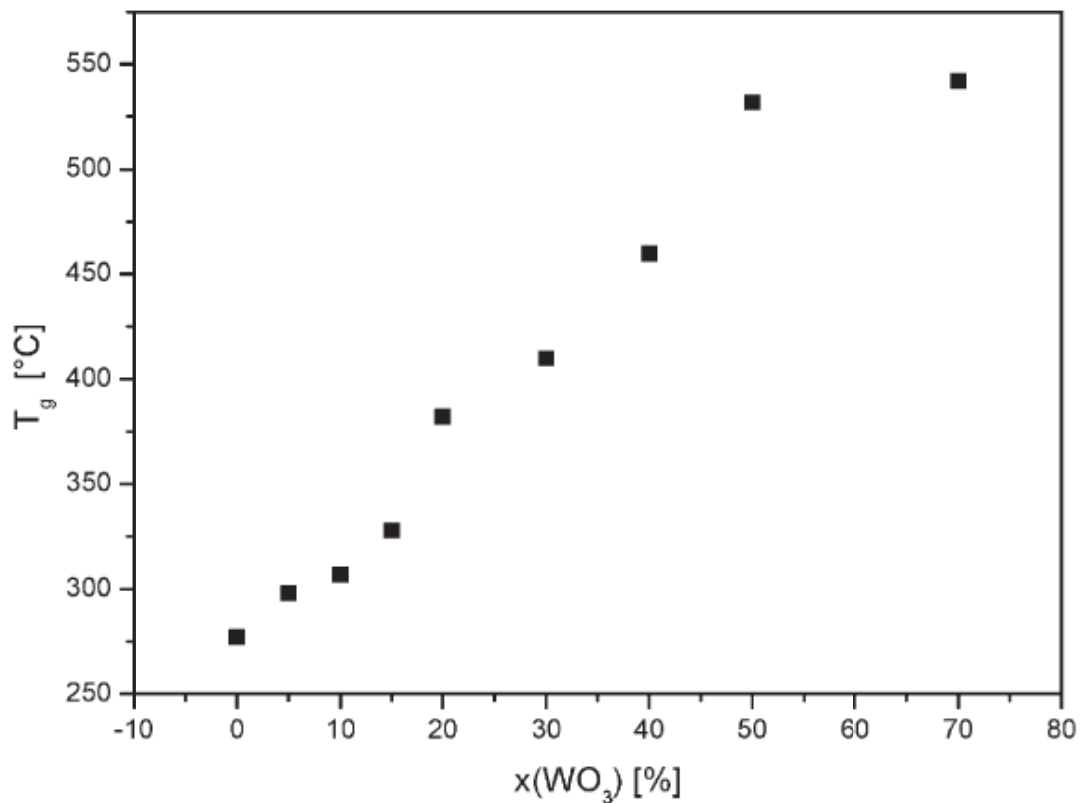
Ao término do 2º patamar (P.02) as misturas de óxidos fundidos foram vertidas em um molde de latão, Figura 14, previamente aquecido, segundo temperatura de recozimento de cada composição, como ilustra a Tabela 3. Depois de vertido, o molde foi imediatamente levado ao forno para o processo de recozimento, durante 60 minutos para aliviar possíveis tensões provocadas pelo processo de resfriamento. A Figura 15 ilustra a variação da temperatura de transição vítrea com a composição de óxido de tungstênio retirada da literatura que serviu de base para o processo de recozimento das quatro amostras, evidenciando um acréscimo nesta temperatura com o aumento da composição de  $WO_3$ .

Tabela 3: Temperatura de recozimento em função da composição.

<i>Vidro</i>	<i>Temperatura de transição vítrea <math>T_g</math> (°C)<sup>31</sup></i>	<i>Temperatura de recozimento <math>T_g - 20</math> (°C)</i>
NaPO <sub>3</sub>	275	255
90NaPO <sub>3</sub> -10WO <sub>3</sub>	310	290
70NaPO <sub>3</sub> -30WO <sub>3</sub>	410	390
40NaPO <sub>3</sub> -60WO <sub>3</sub>	540	520



**Figura 14:** Representação esquemática do molde de latão, utilizado para verter os vidros.



**Figura 15:** Dependência da temperatura de transição vítrea  $T_g$  em função da composição para o sistema  $(1-x)\text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$ <sup>31</sup>.

### 3.2. Caracterização das amostras

#### 3.2.1. Espectroscopia de Impedância

As amostras, em forma de disco, foram polidas com lixas d'água e álcool isopropílico (VETEC PA), devido à higroscopicidade do vidro. Posteriormente os vidros foram recobertos com ouro através do processo "sputtering" com equipamento da *Boc Edwards* modelo

*Scancoat*, a Tabela 4 ilustra as dimensões das amostras após a metalização. Durante as medidas elétricas variou-se a temperatura entre a ambiente (~ 30°C) até 200°C, utilizou-se de um impedancímetro da *Agilent* modelo *E4980A Precision LCR Meter* e um forno montado no laboratório. As medidas foram efetuadas entre as frequências de 10 kHz até 2 MHz, fazendo-se medidas em um intervalo de 10°C. Todas as amostras desde as tomadas em formato de disco bem como as em pó, foram armazenadas em dessecador com sílica gel e vácuo a fim de evitar os efeitos higroscópicos, característicos da matriz vítrea.

Tabela 4: Dimensões das amostras após a metalização.

<i>Vidro</i>	<i>Diâmetro (mm)</i>	<i>Espessura (mm)</i>
NaPO <sub>3</sub>	19,75	1,20
90NaPO <sub>3</sub> -10WO <sub>3</sub>	19,65	1,50
70NaPO <sub>3</sub> -30WO <sub>3</sub>	19,65	1,35
40NaPO <sub>3</sub> -60WO <sub>3</sub>	19,30	1,20

### 3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada no presente trabalho, a fim de serem obtidos os valores das temperaturas de transição vítrea em função das diferentes composições. Os estudos aqui apresentados foram realizados em um equipamento *TA Thermal Analyst 3100*, em todas as medidas utilizou-se 10 mg de massa de cada amostra devidamente maceradas e hermeticamente arranjadas em panelinha de alumínio sob fluxo de N<sub>2</sub> seco. Os ensaios de DSC foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para as quatro amostras.

### 3.2.3. Espectroscopia no infravermelho

Os estudos por espectroscopia no infravermelho foram realizados utilizando-se um equipamento *Nicolet Nexus 670* com transformada de Fourier (FT-IR). As quatro amostras foram analisadas na configuração transmitância com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 60 varreduras. As amostras foram analisadas no formato de pastilhas em pó dispersas em KBr, utilizando uma prensa uniaxial a uma pressão de 10MPa. Primeiramente fez-se o *background* (medida

realizada para a pastilha somente com KBr, ou seja, na ausência de amostra) em seguida fez-se a medida do espectro para a pastilha de KBr com amostra, após a diferença dos dois espectros mencionados obteve-se o espectro que será analisado.

#### **3.2.4. Difração de Raios-X**

A técnica de difratometria de raios-X (XRD) foi utilizada para a confirmação do caráter amorfo do material obtido. As amostras foram analisadas na forma de pó, utilizando um difratômetro de raios-X da marca *Rigaku Rotaflex RU200B*. As amostras em pó foram adequadamente compactadas e niveladas, possibilitando um posicionamento ideal no porta amostras. O intervalo de varredura ( $2\theta$ ) foi de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , com taxa de aquisição de  $1^\circ/\text{min}$  usando radiação incidente  $K_\alpha$  do cobre.

## IV. Resultados e Discussão

### 4.1. Espectroscopia de Impedância

Para a investigação do comportamento elétrico das amostras, o impedancímetro foi previamente configurado no modo capacitância e tangente de perda. Com as grandezas obtidas pode-se determinar a constante dielétrica real  $\epsilon'$ , constante dielétrica imaginária  $\epsilon''$  e a condutividade  $\sigma$ , facilmente obtidas através das equações 14, 15 e 12 respectivamente, apresentadas na introdução do presente trabalho.

As Figuras 16-19 ilustram a dependência da condutividade em função da frequência na escala logarítmica onde se observa nitidamente a proporcionalidade entre a condutividade e a frequência. Nota-se que para as temperaturas mais baixas, 30°C, existe uma maior influência da frequência na condutividade, consequência do maior alinhamento dos dipolos para os mais altos campos elétricos; para temperaturas mais altas, acima de 180°C, não se verifica influência acentuada na condutividade, uma vez que a agitação das moléculas dificulta o efeito do campo aplicado<sup>28,35</sup>.

Analisando-se as mesmas figuras observa-se ainda uma mudança na inclinação das curvas para as composições que contém óxido de tungstênio visto nas Figuras 17-19, já a Figura 16, composta apenas por NaPO<sub>3</sub>, ilustra uma relação linear, pode-se sugerir que tal comportamento ocorra em função dos mecanismos de condução presentes que serão discutidos ao longo do trabalho.



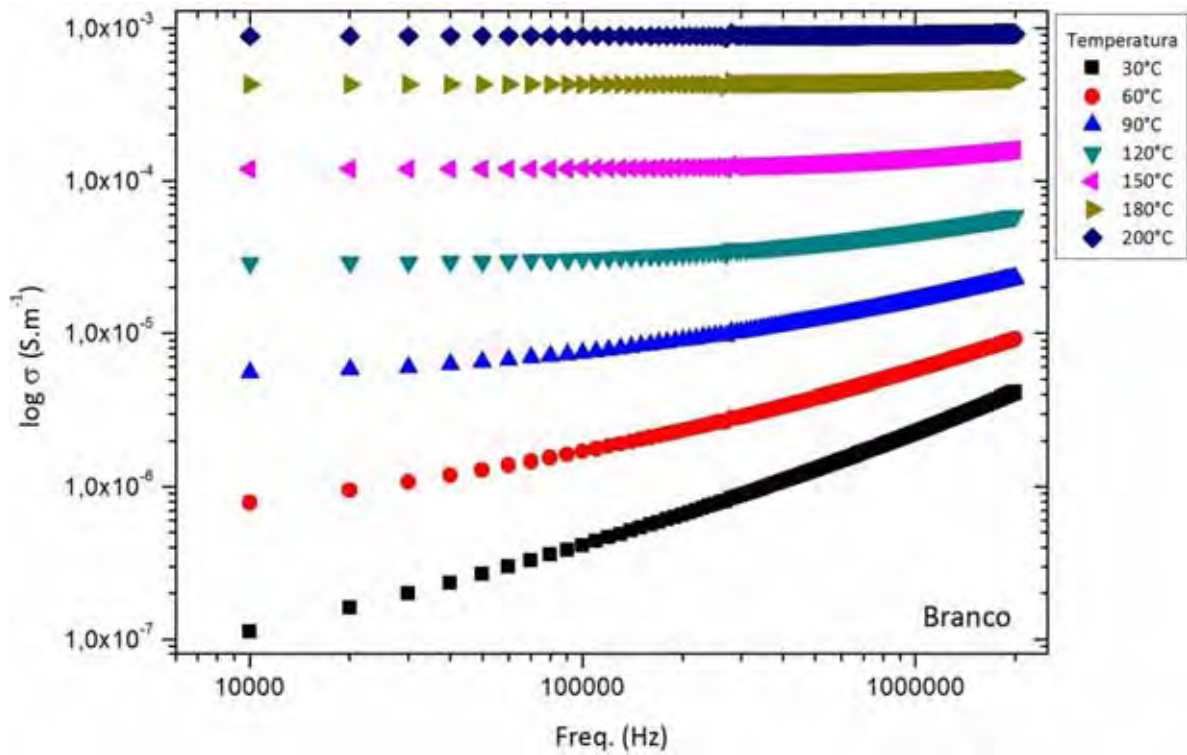


Figura 16: Condutividade em função da frequência para a composição  $\text{NaPO}_3$  em diferentes temperaturas.

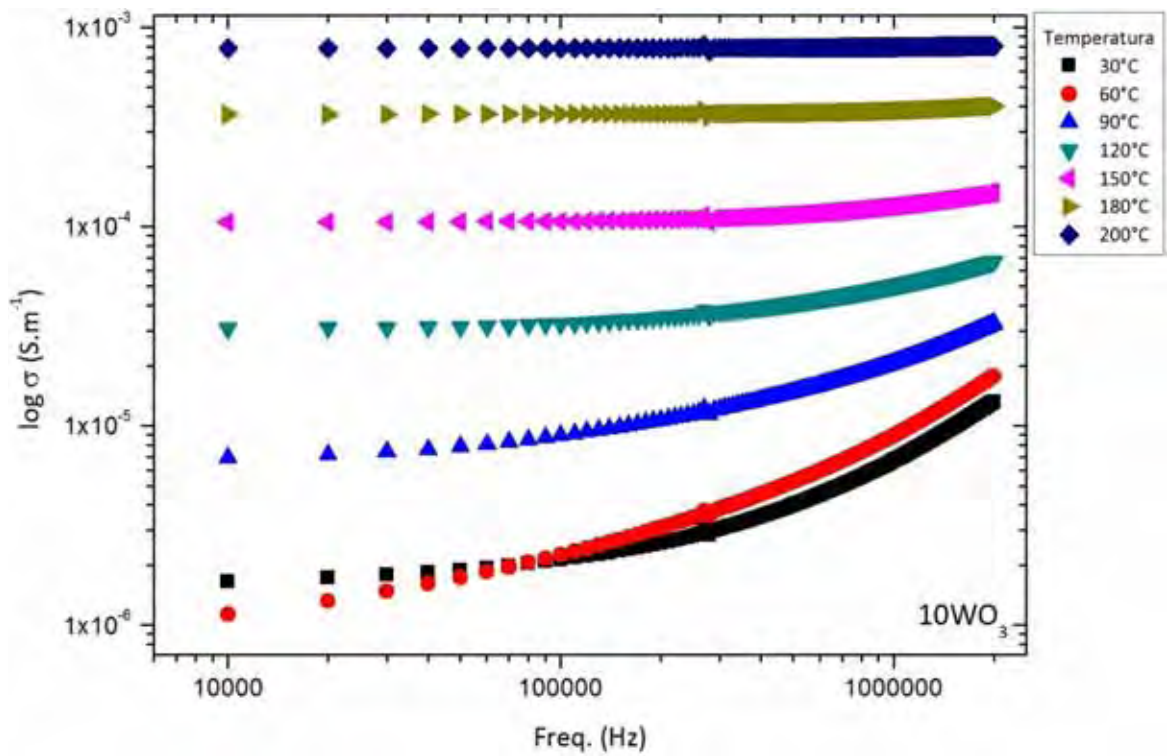


Figura 17: Condutividade em função da frequência para a composição  $90 \text{ NaPO}_3 - 10\text{WO}_3$  em diferentes temperaturas.

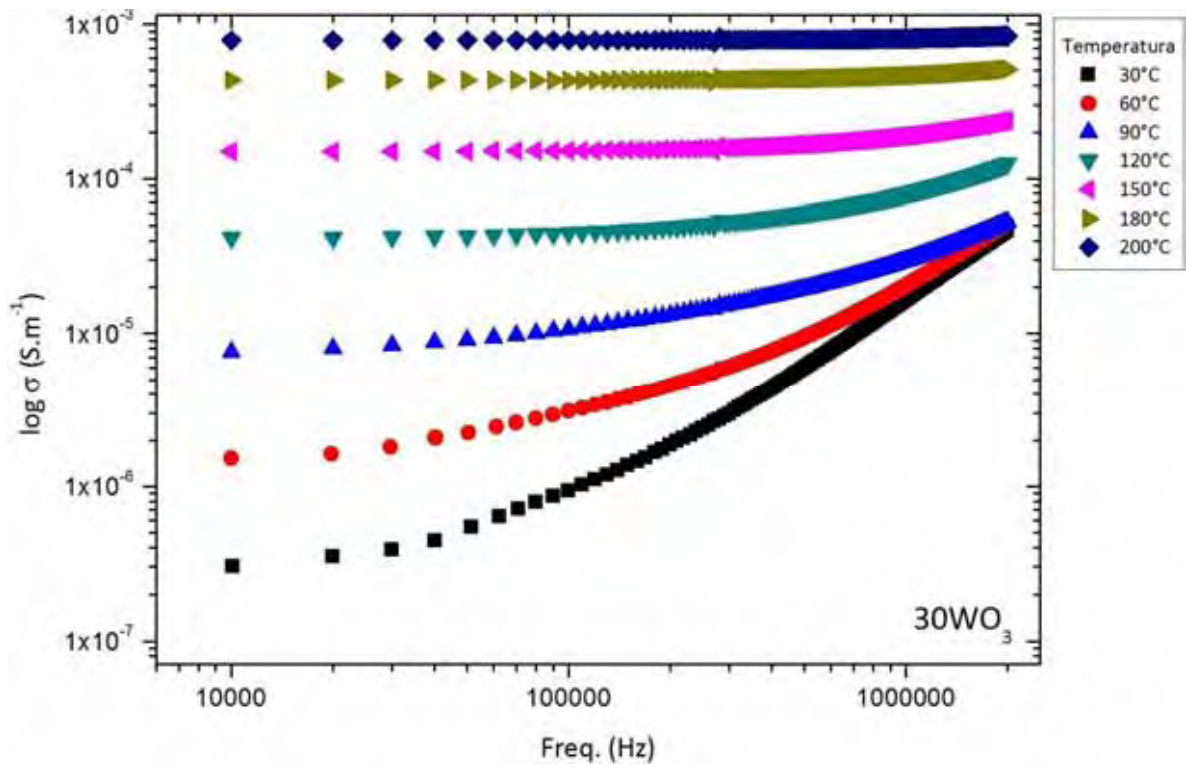


Figura 18: Condutividade em função da frequência para a composição  $70 NaPO_3 - 30WO_3$  em diferentes temperaturas.

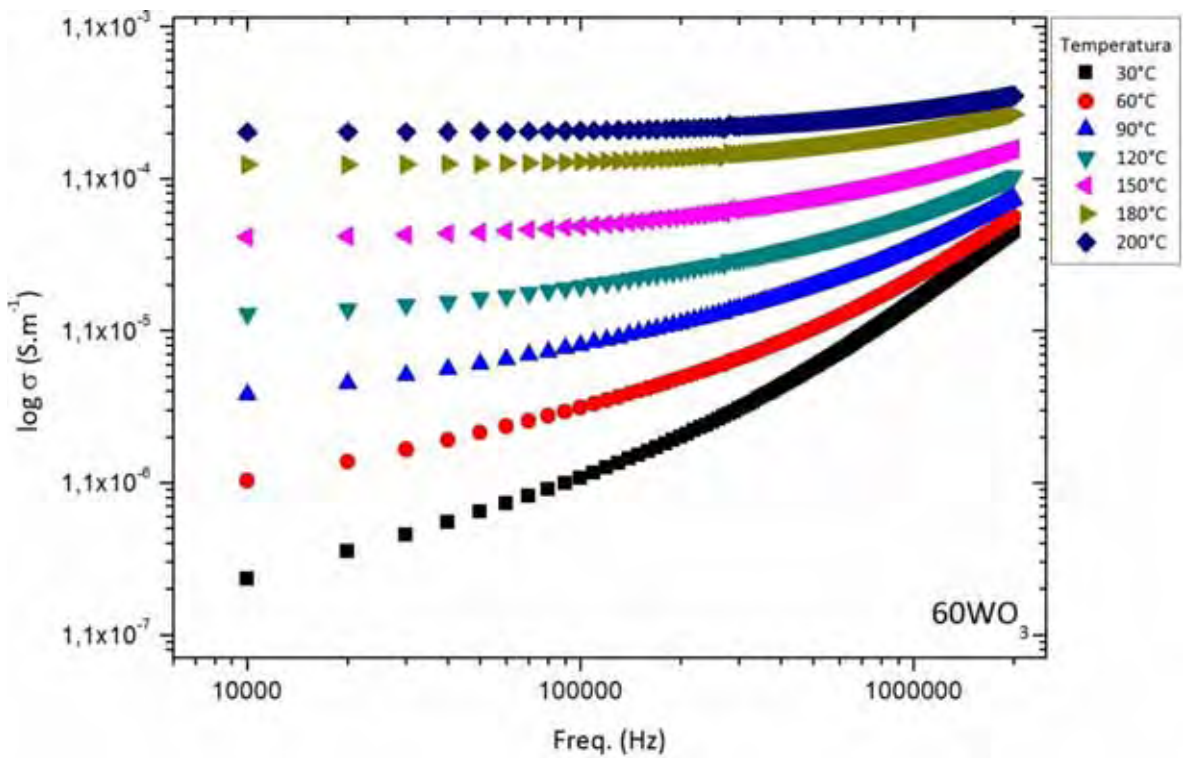


Figura 19: Condutividade em função da frequência para a composição  $40 NaPO_3 - 60WO_3$  em diferentes temperaturas.

As Figuras 21-24 ilustram a condutividade pelo inverso da temperatura para diferentes frequências, verifica-se um aumento na condutividade com o aumento da temperatura de acordo com a lei de Arrhenius<sup>32</sup>, percebe-se claramente uma diferença da condutividade com a variação da concentração de WO<sub>3</sub>. A equação 18 representa o modelo de condutividade segundo Arrhenius, onde  $\sigma(T)$ ,  $\sigma_0$ ,  $E_a$ ,  $K_B$  e  $T$  representam respectivamente a condutividade em função da temperatura, a condutividade independente da temperatura, a energia de ativação, constante de Boltzmann e a temperatura.

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{K_B T}} \quad (18)$$

Pode-se ainda confirmar a dependência da condutividade em função da frequência e temperatura, como já mencionado em análise posterior através das Figuras 16-19.

A descontinuidade nas curvas de condutividade, nas Figuras 22-24, nas temperaturas de 150,04°C, 70,64°C e 181,04°C, respectivamente, podem ser explicadas pela desidratação do fosfato. Mudanças estruturais do vidro devido a desidratação do fosfato que ocorrem no intervalo de temperatura de 40 – 80°C refletem nas propriedades elétricas dos vidros contendo NaPO<sub>3</sub>. O processo de desidratação pode ocorrer em três fases:

- (i) até a temperatura de 120°C, pode ocorrer a perda de duas moléculas de água;
- (ii) a perda de uma molécula de água não constituinte por duas unidades de fosfato até a temperatura de 210 °C, ilustrada na Figura 20;
- (iii) e finalmente uma molécula de água não constituinte é liberada por duas unidades de fosfato para temperaturas entre 210-343°C.<sup>33</sup>

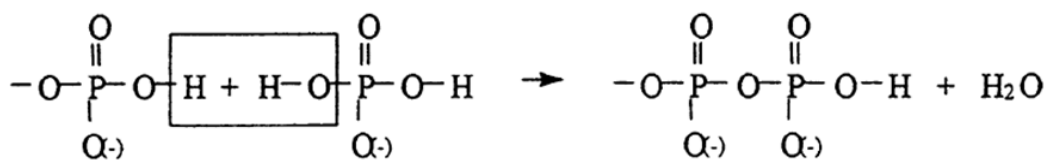


Figura 20: Representação da desidratação do fosfato.<sup>33</sup>

As Figuras 23 e 24, respectivamente para as composições 30%WO<sub>3</sub> e 60%WO<sub>3</sub> ilustram as curvas da condutividade pelo inverso da temperatura onde se verifica alteração no coeficiente de inclinação da reta, o que segundo o modelo de condutividade de Arrhenius<sup>32</sup> indica uma dependência da energia de ativação com a temperatura, característica da

contribuição do processo de condução eletrônico em metais de transição (TM), como é o caso do tungstênio, vidros iônicos exibem apenas um processo de condução e apenas uma energia de ativação para qualquer intervalo de temperatura.<sup>40</sup> A condução eletrônica pode ocorrer por pequenos saltos de polaron (*small-polaron-hopping*) terminologia geralmente utilizada para vidros, nos quais ocorre a transferência de elétrons das valências menores para as maiores provocadas através da interação elétron-fonon (polaron), o elétron associado a um polaron pequeno passa a maior parte do tempo associado a um único íon, em altas temperaturas o elétron se move de sítio para sítio através de saltos termicamente ativados, por exemplo  $W^{+6}$  para  $W^{+5}$ , verifica-se ainda o decréscimo da energia de ativação em função do aumento da temperatura.<sup>34,35,36,38</sup> As Figura 21 e Figura 22 ilustram um único coeficiente de inclinação da reta para as baixas frequências, que tende a modificar com o aumento da concentração de trióxido de tungstênio em função da temperatura. Revelando a predominância de mecanismos distintos de condução para as diferentes composições.

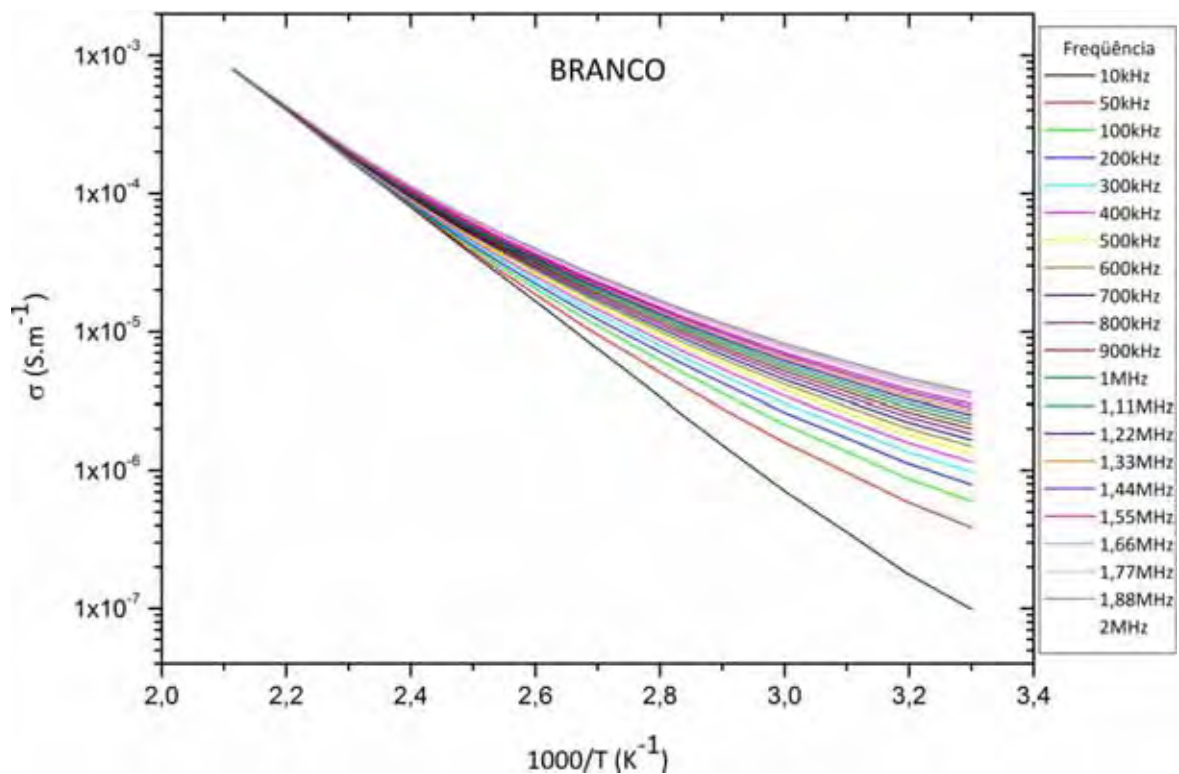


Figura 21: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição 100NaPO<sub>3</sub>.

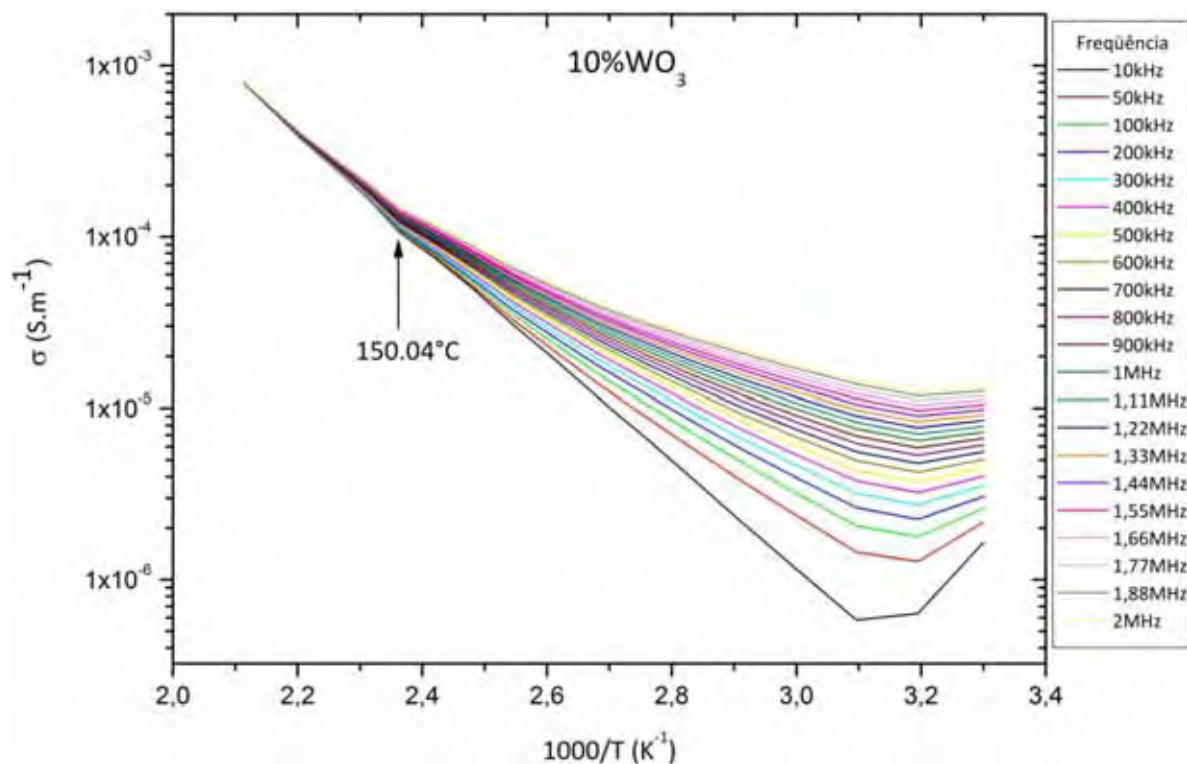


Figura 22: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição  $90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3$ .

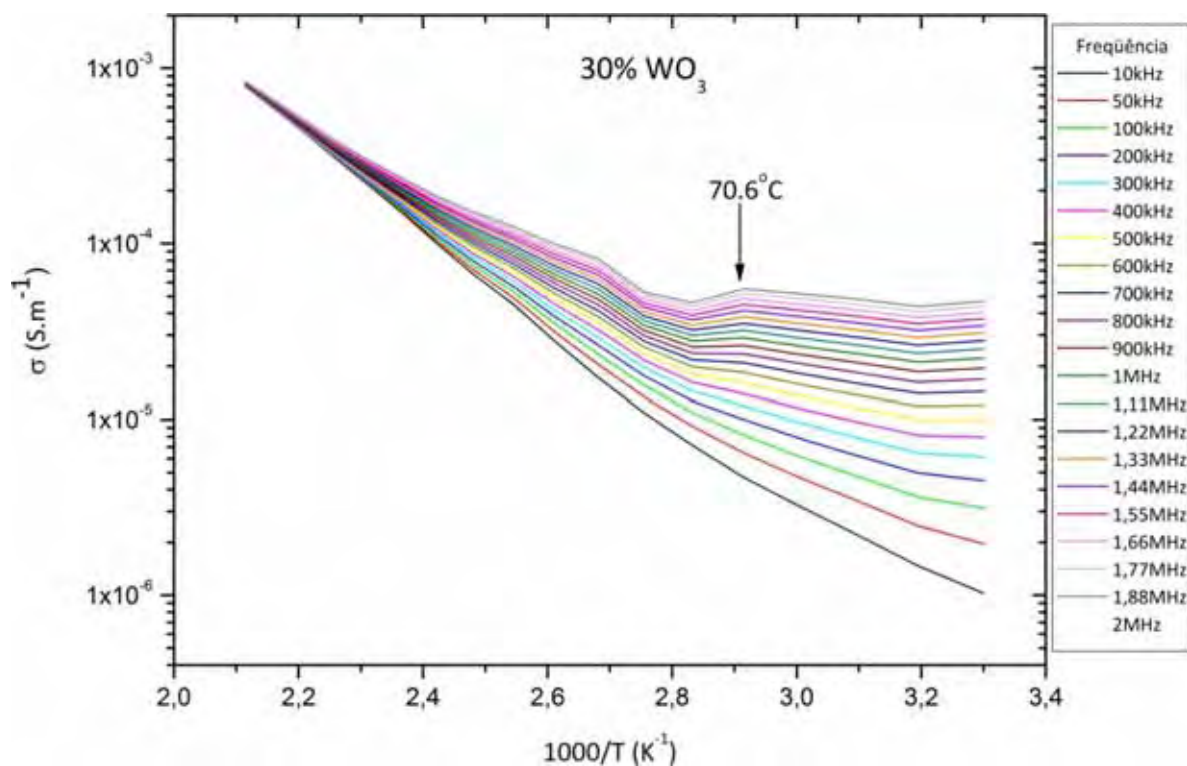


Figura 23: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição  $70\text{NaPO}_3 - 30\text{WO}_3$ .

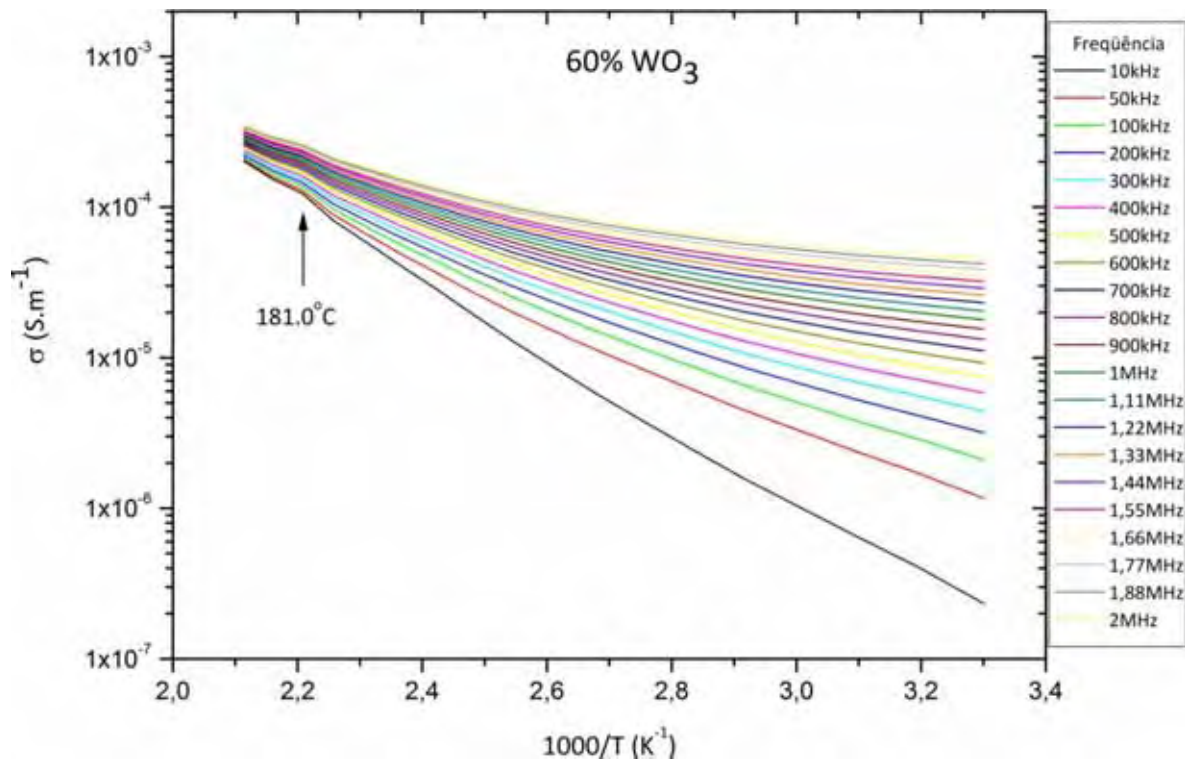


Figura 24: Condutividade pelo inverso da temperatura em função da frequência, para a composição  $40\text{NaPO}_3 - 60\text{WO}_3$ .

A Figura 25 ilustra os diferentes comportamentos da condutividade para as composições  $x = 0, 10, 30$  e  $60\%$  sob uma frequência fixa de  $70\text{ kHz}$ , observa-se que para baixas temperaturas a condutividade aumenta com o aumento da concentração de óxido de tungstênio, porém este comportamento se altera com o aumento da temperatura, em  $96^\circ\text{C}$  a condutividade para  $x = 30\%$  supera a condutividade da composição  $60\text{WO}_3$ , em  $121^\circ\text{C}$  a condutividade para  $x = 10\%$  supera a composição  $60\text{WO}_3$  e finalmente em  $132^\circ\text{C}$  a condutividade para  $x = 0$  supera a condutividade da composição  $60\text{WO}_3$ , indicando que para concentrações de  $x \leq 60\%$  a condutividade aumenta com o aumento de  $\text{WO}_3$  em baixas temperaturas, contudo para temperaturas mais elevadas verifica-se a queda da condutividade para concentrações acima de  $x = 30\%$ . O comportamento acima mencionado se mantém invariável quando definidos outros valores para frequência.

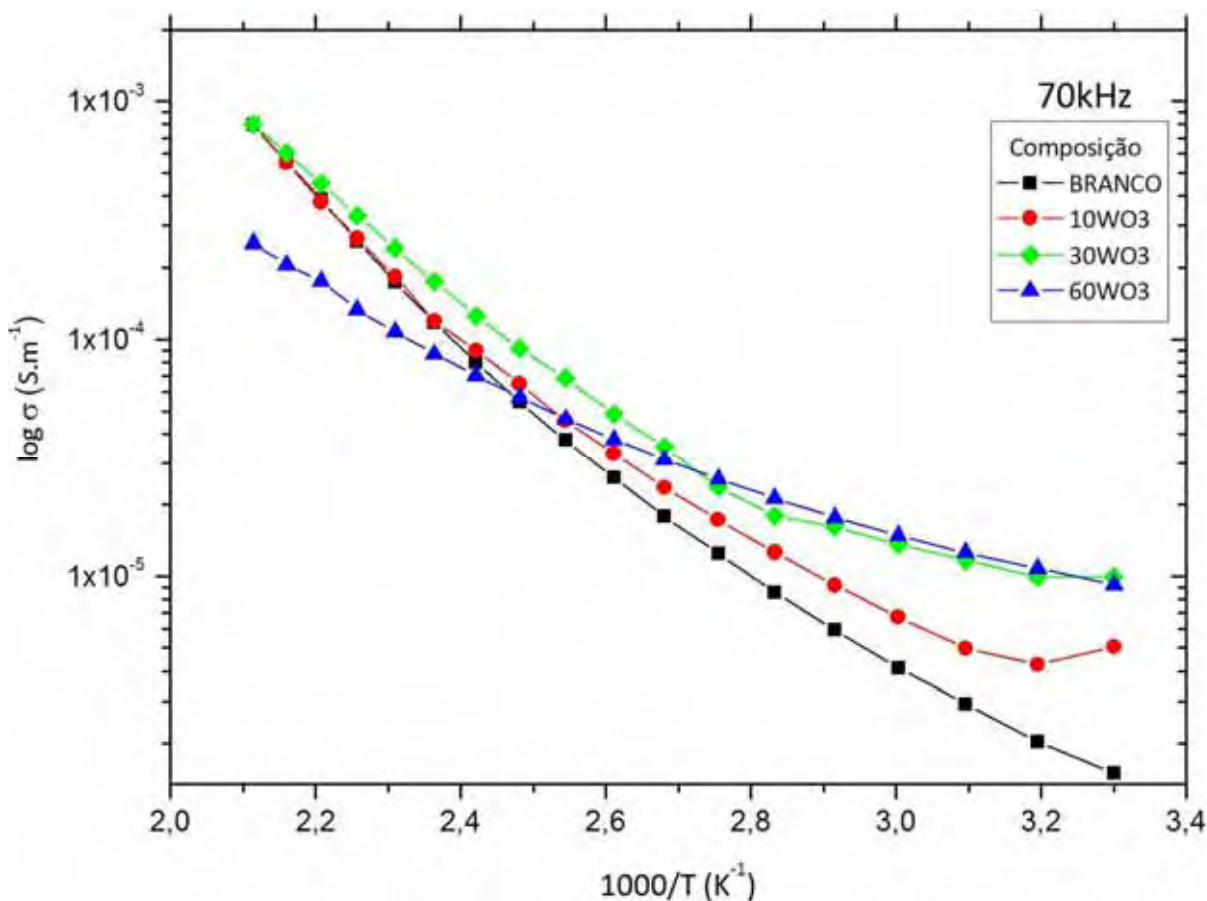


Figura 25: Condutividade pelo inverso da temperatura para diferentes composições ( $x = 0, 10, 30$  e  $60$ ) em uma frequência fixa de  $70$  kHz.

Observa-se ainda o mesmo comportamento nas Figuras 26 e 27 que representam a condutividade pela frequência para as temperaturas de  $40^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, ilustrando a dependência da condutividade com a frequência e composição. Pode-se enfatizar a influência da composição de  $\text{WO}_3$  em baixas temperaturas, onde nota-se claramente o aumento da condutividade associado ao aumento da concentração de óxido de tungstênio como ilustrado na Figura 26. No entanto, a Figura 27 ilustra um comportamento distinto para as amostras quando submetidas a temperaturas maiores, evidenciando a maior condutividade para a composição  $30\text{WO}_3$ , seguida pelas composições  $10\text{WO}_3$ , Branco e  $60\text{WO}_3$ , respectivamente. Observa-se ainda uma significativa diferença na condutividade entre a composição  $60\text{WO}_3$  e as outras composições, atribuindo-se a esta a menor condutividade dentre as quatro composições para as maiores temperaturas.

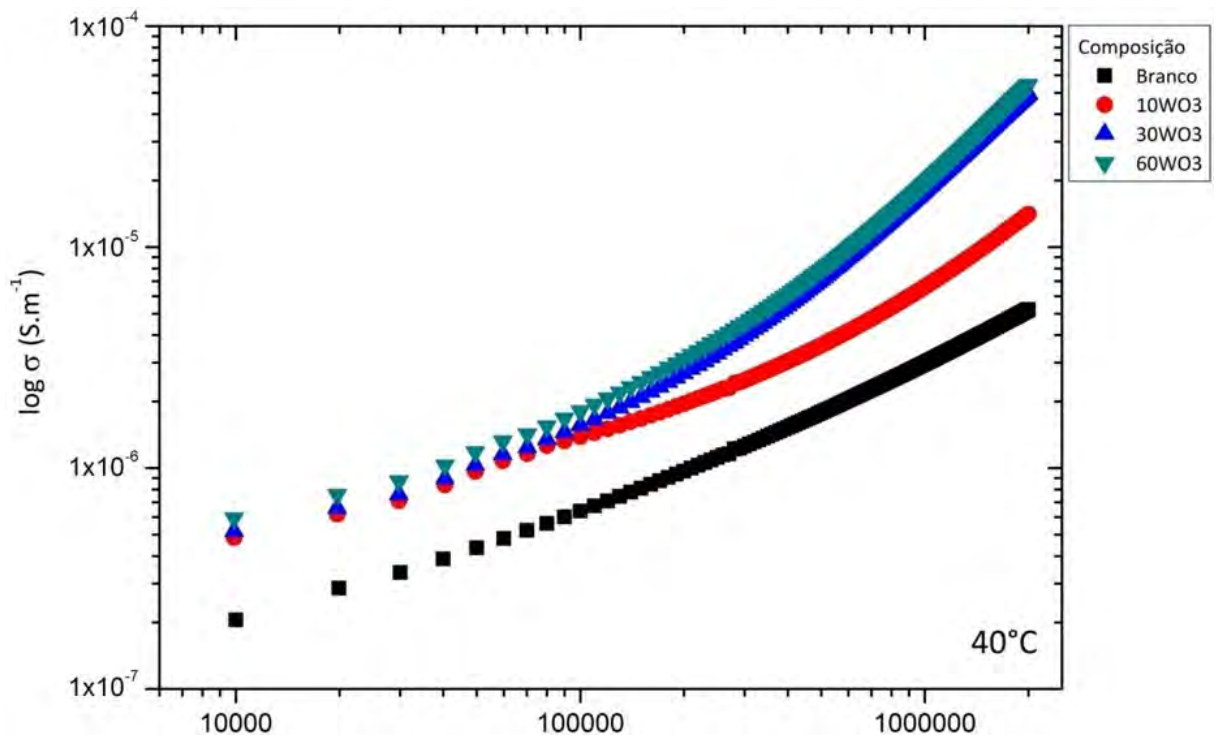


Figura 26: Condutividade pela frequência em  $40^\circ\text{C}$ , para as quatro amostras.

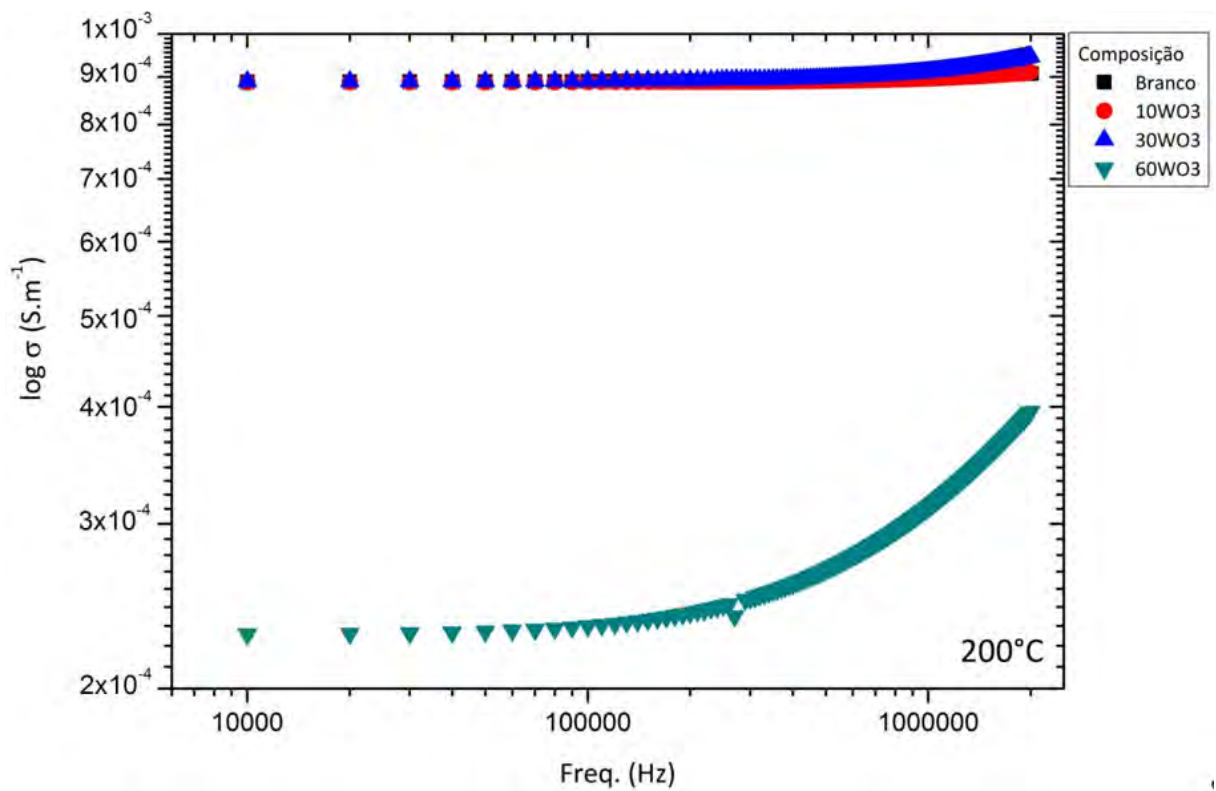


Figura 27: Condutividade pela frequência em  $200^\circ\text{C}$ , para as quatro amostras.



Com base nos resultados apresentados, pode-se inferir que existe uma predominância distinta entre os mecanismos de condução para as amostras. Em baixas temperaturas deve ocorrer o predomínio da condução eletrônica através dos pequenos saltos de polaron. Já para as temperaturas mais elevadas, o mecanismo mais eficiente passa a ser a condução iônica, exibindo para as amostras 10WO<sub>3</sub> e BRANCO uma maior condutividade.<sup>37</sup> A composição 30WO<sub>3</sub> por sua vez, se destaca exibindo a maior condutividade dentre as amostras apresentadas, demonstrando até o momento que a condutividade decresce para concentrações superiores à  $x = 30\%$  em temperaturas elevadas. O comportamento mencionado acima prevalece para diferentes frequências utilizadas.

Uma provável explicação para o decréscimo da condutividade em concentrações de WO<sub>3</sub>  $\geq 30\%$  é: (a) a mobilidade dos íons alcalinos é menor na rede dos vidros tungstatos contribuindo na diminuição da condutividade iônica<sup>38</sup>; (b) a pequena concentração de tungstênio em estados de baixa valência influenciados pela atmosfera, temperatura e tempo de fusão, prejudicando a condução eletrônica.<sup>39</sup> As Figuras 28 e 29 ilustram a dependência da condutividade em função da composição, respectivamente para as temperaturas de 40°C e 200°C, evidenciando a diferentes prevalências dos mecanismos de condução para diferentes temperaturas e composições.

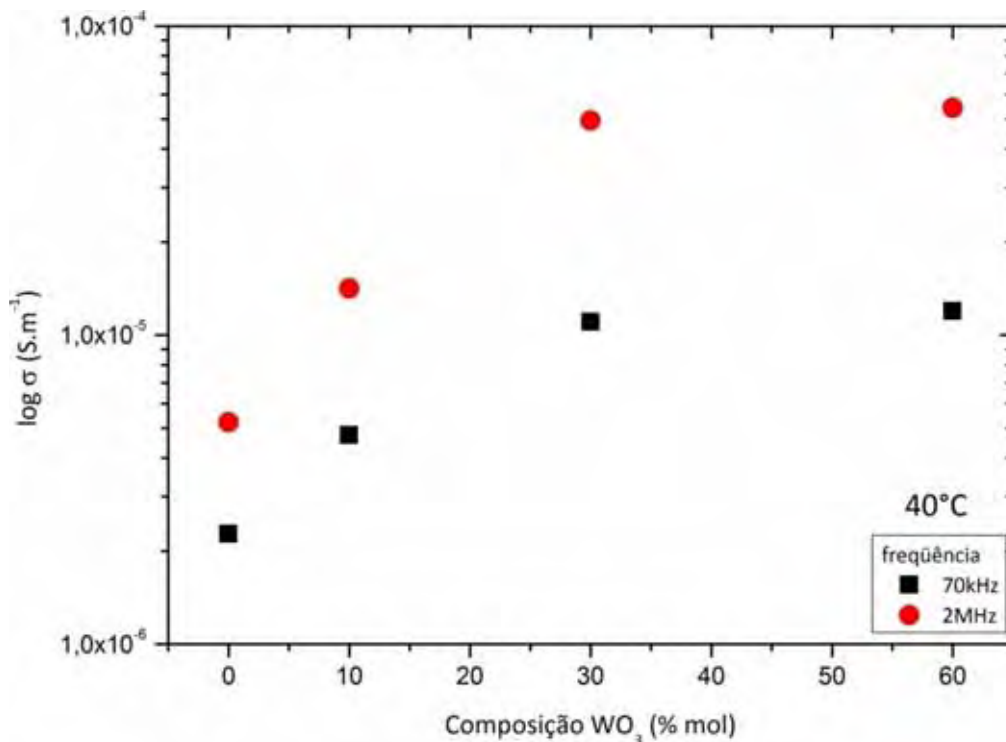


Figura 28: Condutividade em função da composição para a temperatura de 40°C.

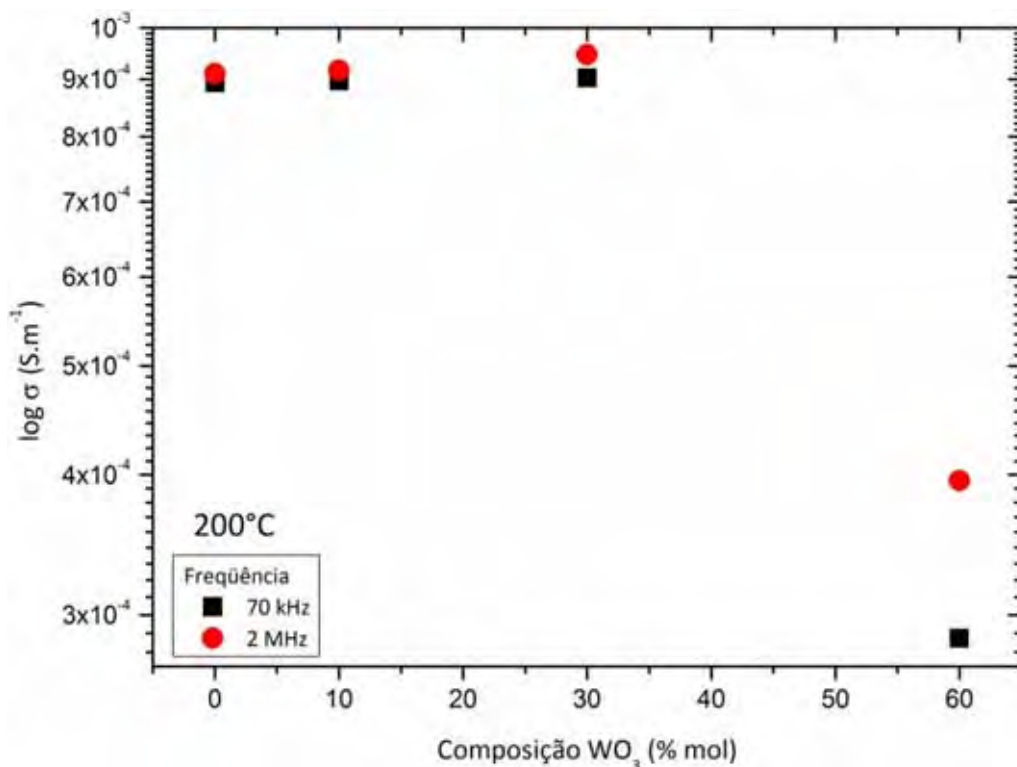


Figura 29: Condutividade em função da composição para a temperatura de 200°C.

Em 2006, Araújo et. al.<sup>31</sup> descrevem um estudo estrutural dos vidros do sistema NaPO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>, por espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear (RMN) sugerindo que em vidros deste sistema contendo concentrações  $x > 30\%$  ocorre a formação de “clusters” das unidades de WO<sub>6</sub>, ilustrado na Figura 30, concordando com a nossa idéia, estes agrupamentos estariam formando uma barreira ao movimento dos íons sódio na estrutura vítrea.<sup>40</sup> Para concentrações  $x < 30\%$  não é observada a presença de “clusters”, existem ainda nessas condições a presença dos átomos de tungstênio na forma iônica seguidos da formação de íons de oxigênios não ligados, que pode favorecer a abertura da estrutura vítrea na qual as cargas podem se mover com maior mobilidade, reforçando a idéia da predominância da condução iônica para as baixas composições de óxido de tungstênio<sup>31</sup>.

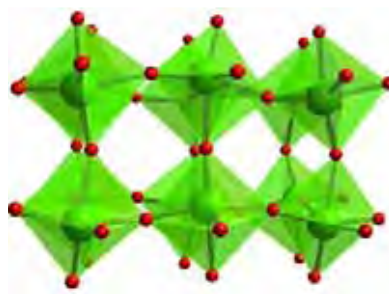


Figura 30: Ilustração de um agrupamento “cluster” das unidades de WO<sub>6</sub><sup>31</sup>.

Embasado nos dados acima visualizados propõe-se um modelo para condutividade do sistema  $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$  em função da composição e temperatura, ilustrado pelo esquema visto na Figura 31.

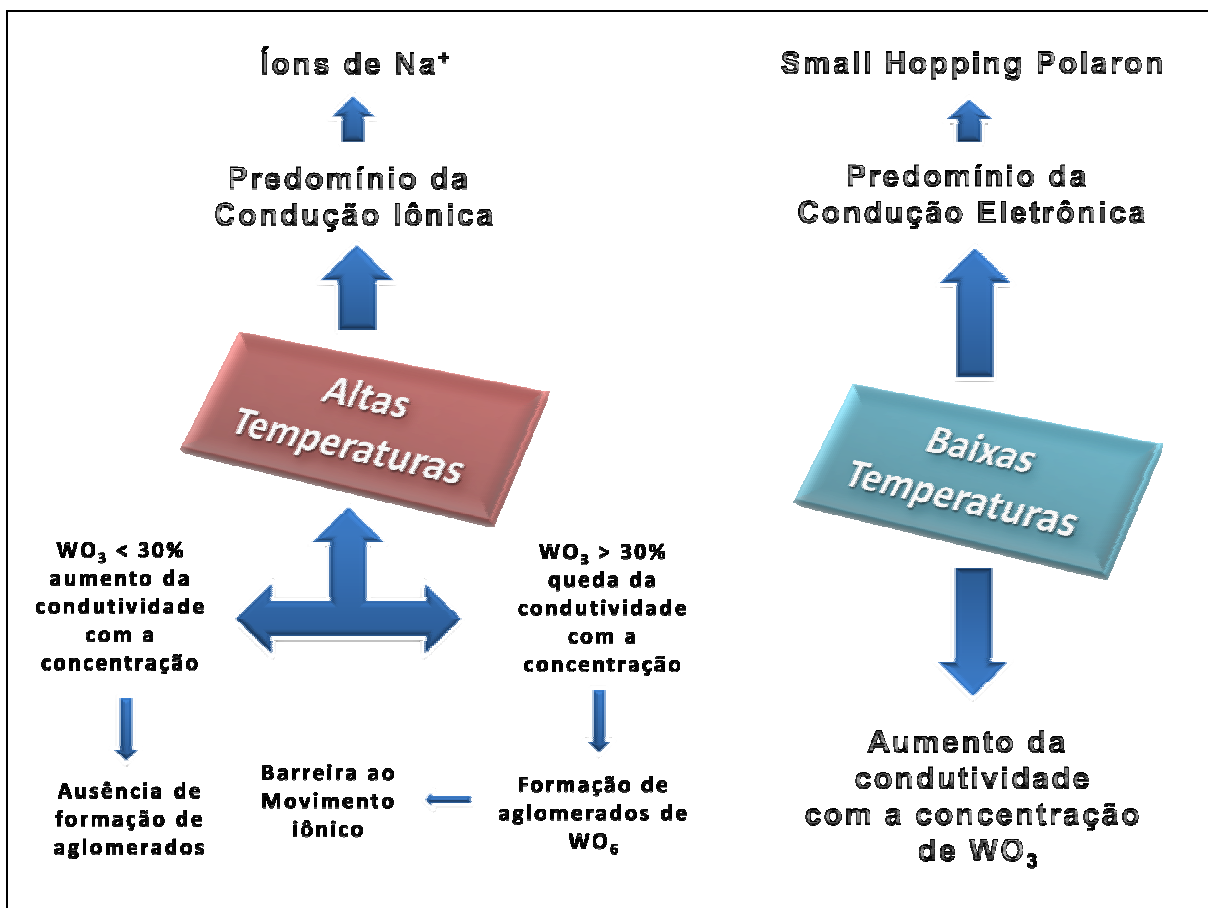


Figura 31: Representação esquemática dos mecanismos de condução em função da composição e temperatura.

#### 4.2. Calorimetria diferencial de varredura

As curvas de análise térmica diferencial dos vidros  $(1-x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{WO}_3$  estão apresentadas na Figura 32. Na Tabela 5 pode-se observar a influência da composição na temperatura de transição vítrea. Tais resultados sugerem que a incorporação de  $\text{WO}_3$  na matriz vítrea torna a rede mais rígida, em outras palavras, esta inserção deve aumentar a viscosidade do vidro. Do ponto de vista experimental, pode se notar que para as composições que contém os maiores valores de óxido de tungstênio verifica-se uma maior viscosidade, observada durante a etapa de verter o fundido no molde de latão. Alguns autores sugerem que

este aumento na temperatura de transição vítrea ocorre em função da formação de grupos de óxido de tungstênio ( $WO_4$  e/ou  $WO_3$ ) e que estes grupos formam uma única rede com o fosfato tetraédrico, inferindo que o reforço da rede vítrea está associado à presença de ligações P-O-W<sup>41,42</sup>.

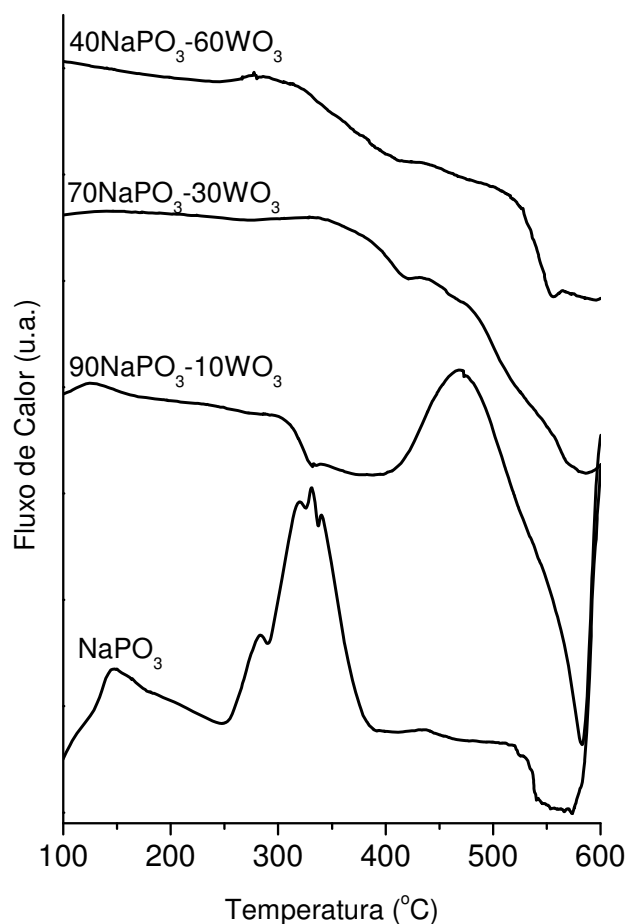


Figura 32: Curva de análise térmica diferencial dos vidros  $(1-x) NaPO_3 - (x) WO_3$ .

Tabela 6: Temperatura de transição vítrea em função da composição de  $WO_3$ .

<i>Vidro</i>	<i>Temperatura de transição vítrea <math>T_g</math> (°C)</i>
$NaPO_3$	275
$90NaPO_3-10WO_3$	310
$70NaPO_3-30WO_3$	410
$40NaPO_3-60WO_3$	540

Na curva de análise térmica diferencial do polifosfato de sódio observa-se ainda dois picos: um endotérmico atribuído à cristalização do polifosfato de sódio e um pico exotérmico

atribuído à fusão do polifosfato. A temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) ocorre em 296°C e a temperatura de início da fusão ( $T_m$ ) ocorre em 520°C. A medida que se aumenta a quantidade de  $WO_3$  ocorre um deslocamento deste pico para temperaturas maiores devido provavelmente ao aumento do caráter covalente. A adição de  $WO_3$  nos vidros fosfatos aumenta a estabilidade a cristalização, por exemplo, o aumento do valor da diferença de temperatura de início de cristalização – temperatura de transição vítrea ( $T_x - T_g$ ) para os vidros  $NaPO_3$  e 90  $NaPO_3 - 10 WO_3$  de 21°C para 94°C indica que os vidros contendo  $WO_3$  são mais estáveis.

### 4.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de transmissão das amostras estão representados na Figura 33.

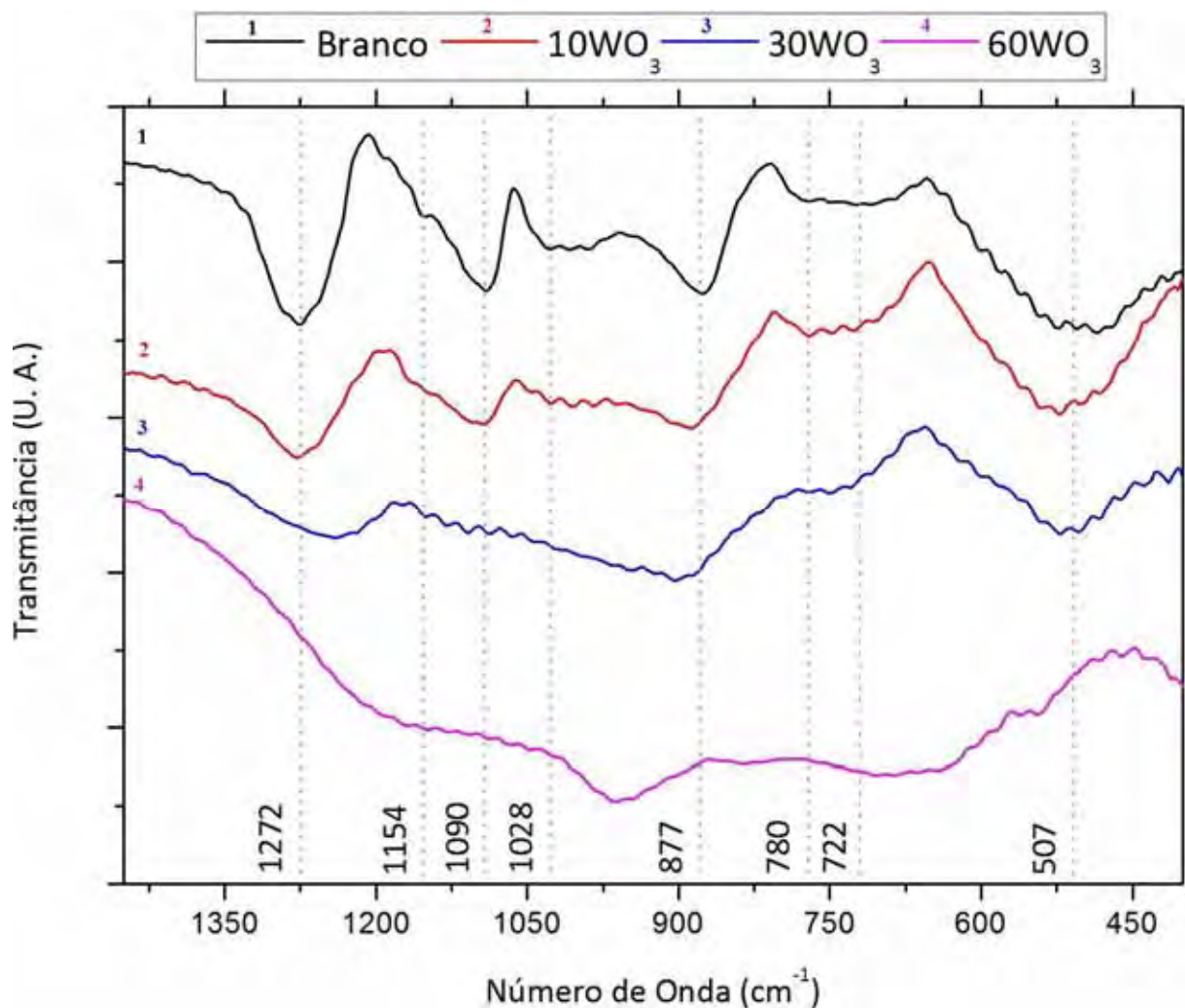


Figura 33: Espectros de transmissão para as amostras no intervalo de 1400 à 400  $cm^{-1}$ .

Por se tratar de um vidro, o espectro do  $\text{NaPO}_3$  deve apresentar bandas largas que refletem a desordem estrutural dos diferentes grupos estruturais de fosfato. Para o espectro Branco de composição  $\text{NaPO}_3$ , ou seja, na ausência de óxido de tungstênio verifica-se as bandas em  $1272\text{ cm}^{-1}$  e em  $1154\text{ cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, às unidades  $\text{PO}_2^-$  referentes ao modo de estiramento assimétrico e simétrico dos oxigênios não ligados de um fósforo do meio da cadeia.

A banda em  $1090\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração do estiramento assimétrico do grupo P-O $\bar{\text{O}}$  do término da cadeia do pirofosfato é também chamada de frequência de estiramento iônico.

As bandas em  $1028\text{ cm}^{-1}$  e  $877\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento assimétrico dos modos P-O-P do meio da cadeia. Refletem a ligação entre dois tetraedros de fosfato. As bandas na região de  $780\text{ cm}^{-1}$  e  $722\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de estiramento simétrico dos grupos P-O-P.

Finalmente, a banda ao redor de  $507\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação dos modos O-P-O no  $\text{PO}_4^{3-}$ . A Tabela 7 apresenta os modos de vibração, a faixa as quais estes modos se aplicam segundo a literatura e ainda as atribuições das amostras<sup>43</sup>.

Através dos espectros e suas respectivas composições pode-se observar que as bandas apresentam um alargamento e um deslocamento com o aumento da composição de óxido de tungstênio. Acredita-se que este comportamento pode ser consequência da despolimerização das cadeias de fosfato em função do acréscimo de  $\text{WO}_3$ , reforçando a idéia da ação modificadora deste óxido na matriz vítrea.

Tabela 7: Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão segundo a literatura representados pelos números entre parênteses e os valores obtidos em laboratório fora dos parênteses apresentados na Figura 33<sup>43</sup>.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos Vibracionais
(1260-1340) 1272	Estiramento assimétrico das ligações (P = O), $\nu_{as}(P=O)$
(~1200) 1154	Estiramento simétrico das ligações (P = O), $\nu_s(P=O)$
(~1100) 1090	Estiramento assimétrico (P-O-P) das ligações dos grupos pirofosfatos (Q <sup>1</sup> ), $\nu_{as}(PO_3^{2-})$
(~880~1022) 1028	Estiramento assimétrico das ligações (P-O-P) nas configurações metafosfato (Q <sup>2</sup> ), $\nu_{as}(PO_2^-)$
(~880~1022) 877	Estiramento assimétrico das ligações (P-O-P) nas configurações metafosfato (Q <sup>2</sup> ), $\nu_{as}(PO_2^-)$
(715-830) 780	Estiramento simétrico das ligações P-O-P, $\nu_s(P-O-P)$
(715-830) 722	Estiramento simétrico das ligações P-O-P, $\nu_s(P-O-P)$
(458-680) 507	Deformação das ligações do fósforo, $\delta(O-P-O)$ e/ou $\delta(P=O)$

### 4.3. Difração de raios-X

Como já mencionado no presente trabalho, o estudo de difração de raios-X é importante para a comprovação do caráter amorfo, evidenciando a ausência de picos característicos de fases cristalinas. A Figura 34 apresenta um difratograma das amostras Branco, 10WO<sub>3</sub>, 30WO<sub>3</sub> e 60WO<sub>3</sub> onde é confirmado o estado amorfo das matrizes.

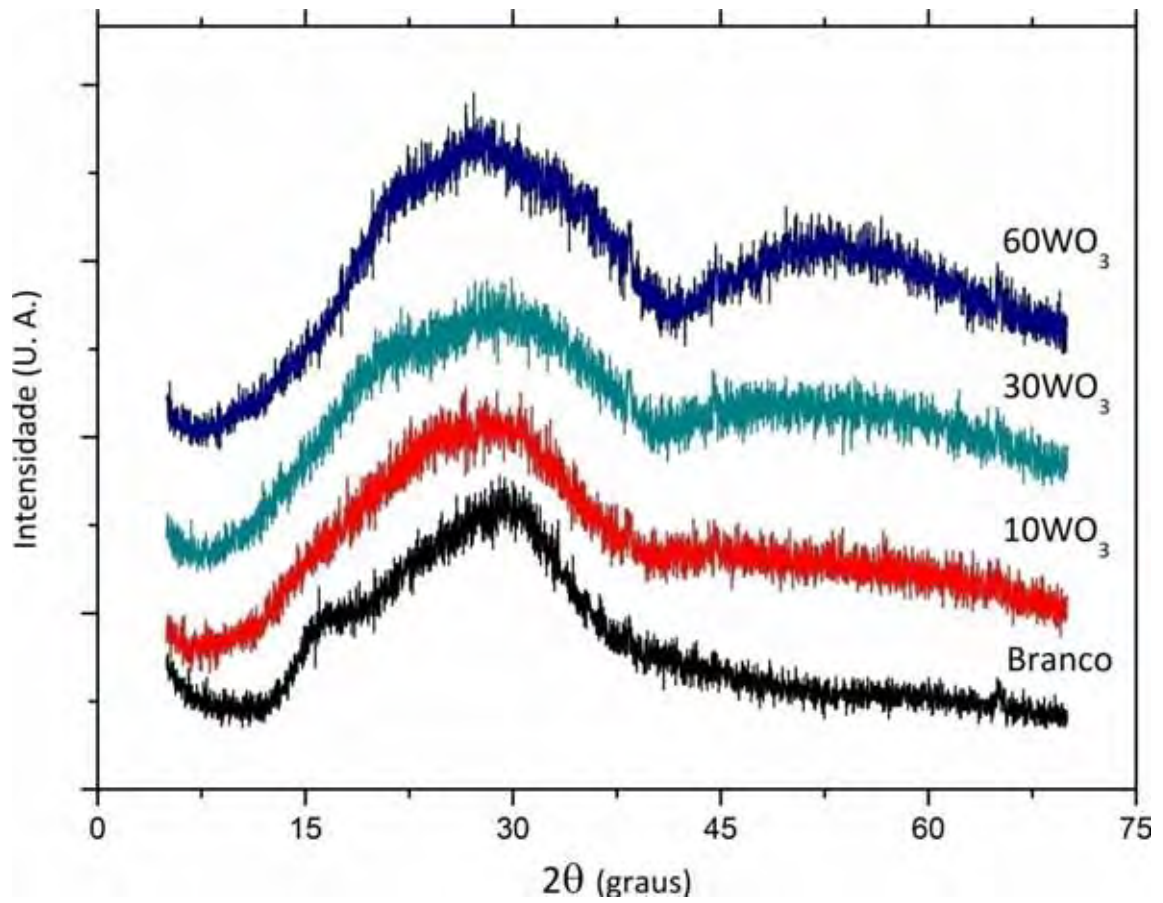


Figura 34: Difratoograma de raios-X para as amostras: Branco, 10WO<sub>3</sub>, 30WO<sub>3</sub> e 60WO<sub>3</sub> evidenciando uma estrutura amorfa.



## V. Conclusão

Os vidros fosfatos de sódio quando dopados com óxido de tungstênio apresentam alterações em suas propriedades elétricas. Os estudos de espectroscopia de impedância mostram que a condutividade depende da temperatura. Para as baixas temperaturas ocorre um aumento da condutividade com o aumento da concentração de óxido de tungstênio, ao passo que, em altas temperaturas ocorre uma queda da mesma para concentrações  $x > 30\%$ . Nota-se então que existe uma mudança no processo de condução em função dos mecanismos de condução iônico e eletrônico que podem ser alterados quanto altera-se a composição de óxido de tungstênio.

Acredita-se que o processo predominante seja a condução iônica, que pode estar sendo desfavorecida com o acréscimo de óxido de tungstênio, consequência da formação de “clusters” das unidades de  $WO_6$  para composições  $x > 30\%$ , que atuam como bloqueantes ao movimento dos íons de  $Na^+$ , para composições  $x \leq 30\%$  observa-se um aumento na condutividade com o aumento de óxido de tungstênio, consequência dos processos de condução iônico e eletrônicos atuantes simultaneamente. Observa-se ainda o efeito da frequência sobre a condutividade, verificando um aumento na condutividade para maiores frequências, comportamento este que se destaca para as baixas temperaturas.

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier demonstraram as bandas de absorção do vidro fosfato, observou-se ainda uma diminuição e deslocamento das bandas com aumento na composição de óxido de tungstênio evidenciando o papel modificador do óxido de tungstênio na rede vítrea.

Os difratogramas de raios-X possibilitaram a confirmação do estado amorfo das amostras estudadas, não sendo visualizados quaisquer picos de cristalização.

## VI. Perspectivas

Aprofundamento dos estudos de Espectroscopia de Impedância, analisando parâmetros como  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  com o objetivo de obter mais informações sobre os mecanismos de condução. Realização das medidas AC em baixas temperaturas, bem como análise DC das amostras.

Síntese e caracterização de vidros com composição  $x = 20, 40$  e  $50$  do sistema binário  $(1-x) NaPO_3 - (x) WO_3$ . Variação da temperatura de fusão, alterando assim o estado de oxidação do tungstênio para composições onde  $x \neq 0$ , delineando mais claramente o modelo quanto ao processo de condução.

## VII. Referências

- 
- <sup>1</sup> ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros, **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, São Paulo, v.24, n.2, p.9-19, 2001.
- <sup>2</sup> DOREMUS, R. H. **Glass Science**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc.,1994. 339p.
- <sup>3</sup> BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic glasses: history and challenges. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v.105, n. 1-4, p. 1-13, 1998.
- <sup>4</sup> ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991. 505p.
- <sup>5</sup> ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, n.10, p. 3841-3851, 1932.
- <sup>6</sup> GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 195, n.1-2, p. 158-164, 1996.
- <sup>7</sup> ELLIOT, S.R. **Physics of amorphous materials**. Essex: Longman Group, 1989. 668p.
- <sup>8</sup> VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. London: Academic Press, 1994. 570p.
- <sup>9</sup> DOREMUS, R.H. **Glass science**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 339p.
- <sup>10</sup> SHELBY, J.E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 224p.
- <sup>11</sup> GOLDSCHMIDT, V. M. Skrifter norske videnskaps akad. **1. Mat. Naturwiss.**, Oslo, v.1, n 8-7, p.156, 1926.
- <sup>12</sup> VLACK, V. **Princípios de ciência e tecnologia de materiais**. 4.ed São Paulo: Campus, 1978. 567p.
- <sup>13</sup> BROW, R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 263-264, n. 1-2, p. 1-28, 2000.
- <sup>14</sup> HUDGENS, J.J. et. al. Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 223, n.1-2, p. 21-31, 1998.
- <sup>15</sup> MARTIN, S.W. Review of the structure of phosphate glasses. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, Montrouge, v. 28, n.1, p.163-205, 1991.
- <sup>16</sup> DORTE S.; ANDREA B. Structure of ultraphosphate glasses with some water content. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v.68, n.5-6, p. 1021-1023, 2007.

- 
- <sup>17</sup> BRAUER D. S.; RÜSSEL C. Solubility of glasses in the system  $P_2O_5$ -CaO-MgO- $Na_2O$ - $TiO_2$ : experimental and modeling using artificial neural networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 353, n.3, p. 263-270, 2007.
- <sup>18</sup> WEYL, W. A. The Colours Imparted by the non-metallic elements; sulphur, selenium, tellurium, and phosphorus and their compounds. **Journal of the Society of Glass Technology**, Sheffield, v.28, n.10, 158-266, 1944.
- <sup>19</sup> ROTHERMEL, J. J.; SUN, K. H., SILVERMAN, A. Phosphate glass:  $PbO$ - $WO_3$ - $P_2O_5$  system. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v.32, n.5, p.153-162, 1949.
- <sup>20</sup> KAMPHAUSEN, H. A. Method for making multiple glass-tungsten rod seals. **Journal of Scientific Instruments**, London, v.40, n.12, p.605, 1963.
- <sup>21</sup> OLDFIELD, L. F. Thermal expansions of borosilicate glass in the transformation range. Part I. Anomalous behaviour of tungsten and molybdenum sealing glasses. **Glass Technology**, Sheffield, v.5, n.4, p.150, 1964.
- <sup>22</sup> DOBSON, P. J.; HOPKINS, B. J. The structure of, and the contact potential difference between, polycrystalline tungsten foil and vapour-deposited films of tungsten on glass. **Journal of Applied Physics**, New York, v.1, n.10, p.1241,1968.
- <sup>23</sup> DOBSON, P. J.; HOPKINS, B. J. Electrical conductance of thin ultrahigh-vacuum-evaporated films of tungsten on glass. **Journal of Applied Physics**, New York, v.39, n.7, p. 3074, 1968.
- <sup>24</sup> HUANG, P. N. Mixed conduction of glasses in the  $Li_2O$ - $B_2O_3$ - $WO_3$  system. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v.44, n.1-2, p.11-16, 1990.
- <sup>25</sup> POIRIER, G.; ARAÚJO, C. B.; MESSADDEQ, Y, et. al. Tungstate fluorophosphates glasses as optical limiters. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 91, n.12, p. 10221, 2002.
- <sup>26</sup> KIRKPATRICK, R.; BROW, R. K. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review. **Nuclear Magnetic Resonance**, London, v. 5, n.1, p. 9-21, 1995.
- <sup>27</sup> BARSOUKOV, E. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2.ed., 2005. 595p.
- <sup>28</sup> HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALTER, J. **Física fundamental: eletromagnetismo**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. v.3. p106-125.
- <sup>29</sup> LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. São Paulo: Ed. e-papers, 2001. p.247-253, (Série Instituto de Macromoléculas).

- 
- <sup>30</sup> WHINSTON, C. **Analytical chemistry by open learning, x-ray methods**. New York: John Wiley & Sons, 1987. p 180-195.
- <sup>31</sup> ARAÚJO, C. et. al. Structural studies of NaPO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> glasses by solid state NMR and raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 16, n.32, p. 3277-3284, 2006.
- <sup>32</sup> L. BIH.; MOHDACHI, S.; NADIRI, A. Thermal and electrical properties of mixed alkali in Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. **Journal of molecular structure**, Amsterdam, v.26, n. 1-3, p. 173-177, 2008.
- <sup>33</sup> JAGER, H.J.; PRINSLOO, L. C. The dehydration of phosphate monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 376, n.2, p.187-196, 2001.
- <sup>34</sup> GHOSH, A.; CHAKRAVORTY, D. Electrical conduction in some sol-gel silicate glasses. **Physical Review B**, New York, v.48, n.8, p.5167-5171, 1993.
- <sup>35</sup> TANDON, R. P.; HOTCHANDANI, S. Electrical Conductivity of Semiconducting Tungsten Oxide Glasses. **Physica Status Solidi**, Berlin, v.185, n.2, p.453-460, 2001.
- <sup>36</sup> AL-ASSIRI, M.S.Characterization and electrical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. **Physica . B . Condensed Matter**, Amsterdam, v.403, n.17, p.2684-2689, 2008.
- <sup>37</sup> BAZAN, J. C.; DUFFY, J.A. Conductivity anomalies in tungstate-phosphate glasses: evidence for an ion-polaron interaction?. **Solid State Ionics**, Amsterdam , v.86-88, n.1, p.497-501, 1996.
- <sup>38</sup> BARCZYNSKI, R. Mixed conductivity in tungstenite-phosphate glasses containing alkali metal ions. **Journal of non-crystalline solids**, Amsterdam, v.354, n. 35-39, p.4275-4277, 2008.
- <sup>39</sup> POIRIER, G.; OTTOBONI, F. S. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **Journal of Physics Chemistry**, Oxford, v.112, n.15, p.4481-4487, 2008.
- <sup>40</sup> EL-DESOKY, M.M.; TAHOON, K.; HASSAAN, M.Y. Conductivity and dielectric behaviour of iron sodium phosphate glasses. **Materials chemistry and physics**, Lausanne, v.69, n.1-3, p.180-185, 2001.
- <sup>41</sup> HÖHNE, G.; HEMMNINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.J. **Differential scanning calorimetry**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. 222p.
- <sup>42</sup> GELISING, R. J. H.; STEIN, I. N.; STEVELS, M. **Physics and chemistry of glasses**, Sheffield, v.7, n.21, p.185, 1966.
- <sup>43</sup> MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.240, n.1-3, p.144-153, 1998.