UNESP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Química de Araraquara

“Propriedades Espectroscópicas de Sílica Contendo Crômio”

MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES

Tese de Doutorado apresentada ao

Instituto de Química de Araraquara

Orientadora:

Prof[a]. Dr[a]. Marian Rosaly Davolos

Co-orientador:

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior

Araraquara

1997

DADOS CURRICULARES

MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 08/09/1965

1.2. Nacionalidade: brasileira

1.3. Naturalidade: Santa Adélia, São Paulo

1.4. Estado Civil: Casado

1.5. Filiação Pai: Rozendo Manoel Utrera Martines

Mãe: Ana Maria Valereto Utrera

1.6. Profissão: Estudante

1.7. Documento de Identidade: 18.333.534

1.8. Cadastro de Pessoa Física: 071.345.118-12

1.9. Endereço: Rua Gavião Peixoto, 55 - Quitandinha

Araraquara, São Paulo

1.10. Endereço Profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/nº

Araraquara, São Paulo

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Bacharelado com Complementação Tecnológica em 1990

Curso de Química concluído em 13/01/1990, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP

2.2. Mestre em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química Inorgânica, concluído em 14/10/93, no Instituto de Química de Araraquara

2.3. Doutorado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química Inorgânica, em andamento, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1. DAVOLOS, M.R., JAFELICCI Jr., M., MARTINES, M.A.U. Ultrasonic effect on chromium-containing silica. Mater. Sci. Monogr. 66B (Ceram. Tomorrows Ceram., Pt.B), p. 969-78, 1991.

3.2. MARTINES, M.A.U., DAVOLOS, M.R., JAFELICCI Jr., M., Sílica com diferentes granulações a partir de vidro-líquido. Química Nova, p. 469-72, 1996.

4. TRABALHO PREMIADO

MARTINES, M.A.U., DAVOLOS, M.R., JAFELICCI Jr., M. Sílica contendo crômio. Efeito de aquecimento na co-precipitação, na II Jornada Brasileira de Iniciação em Química, realizada durante o XXIX Congresso Brasileiro de Química, de 09 a 13 de outubro de 1989 em São Paulo, SP. O trabalho foi classificado em 5^{o} lugar

COMISSÃO EXAMINADORA

- Profª. Drª. Marian Rosaly Davolos (Orientadora) - Instituto de Química de Araraquara - UNESP.
- Profª. Drª. Ana Maria Dias Pereira Alexiou - Instituto de Química - USP - SP.
- Profª. Drª. Maria do Carmo Gonçalves - Instituto de Química - UNICAMP.
- Profª. Drª. Clélia Mara de Paula Marques - Departamento de Química - UFSCAr.
- Profª. Drª. Ana Maria Galindo Massabni - Instituto de Química - UNESP.

"A gratidão é um sentimento que só aquele que se encontra satisfeito pode expressar"

"Minha gratidão"

- A Deus pela Vida

- Aos meus Pais pelo Amor à Vida

- Aos meus Familiares pela Vida em Comunhão

À Ritinha que partilhou conosco sua luz e sua alegria

de viver, e nos deixou uma enorme saudade

Aos meus orientadores, Marian e Miguel, pelo incentivo e dedicação na realização deste trabalho, pelo estímulo em encarar os desafios e vencê-los, pela amizade no convívio e pela paciência como educadores.

Agradecimentos

- Aos colegas Aninha e Fernando pela preciosa colaboração na realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma e à Profª. Drª. Ana Maria D. P. Alexiou - IQ/USP/SP pelas medidas de DRS.
- Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes - IFSC/SP, pelas medidas de EL.
- À Profª. Drª. Maria do Carmo Gonçalves - IQ/UNICAMP pelas medidas de TEM.
- Aos Professores responsáveis por alguns aparelhos utilizados: Dr. Antonio E. Mauro, Drª. Helena R. Pezza, Dr. José Arana Varela, Dr. Nilso Barelli, Dr. Celso V. Santilli.
- Às Professoras Drª. Ana Maria Galindo Massabni e Sandra Helena Pulcinelli pelas discussões no Exame de Qualificação.
- À Gessy Lever-Crosfield Division/Brasil pela doação do silicato de sódio solúvel (vidro-líquido).
- À Sayerlack Indústria Brasileira de Vernizes S/A e ao colega Maurício Carlos Poli pelas medidas de colorimetria.
- Aos colegas: Andrea, Anselmo, Célia, Chico, Dileize, Dione, Édison, Jan., Jataí, Laudemir, Lígia, Luquinha, Kobori, Maurício, Mogi, Pedrinho, Petr. Melnikov, Seginho, Suzi e Wagner
- Aos professores e funcionários do Departamento de Química Geral e Inorgânica e do Departamento de Físico-Química.
- Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação.
- Aos funcionários da Biblioteca.
- Aos funcionários da Oficina de Vidraria.
- Aos funcionários do Laboratório de Apoio Técnico.
- Aos funcionários do Laboratório de Computação.
- À todos os meus amigos do Instituto de Química.
- À CAPES pela concessão da bolsa de pós-graduação.
- A todos aqueles que indiretamente colaboraram para a realização da Tese.

TABELA DE ABREVIAÇÕES

abreviação	significado
LS	espectroscopia eletrônica de luminescência
DRS	espectroscopia UV-Vis, pela técnica de reflectância difusa
IR	espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho
SEM	microscopia eletrôni ca de varredura
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TG	análise termogravimétrica
UV-Vis	espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível
XRD	difratometria de raios X

ÍNDICE

Página

TABELA DE ABREVIAÇÕES i

ÍNDICE ii

RESUMO iv

ABSTRACT vi

PRÓLOGO viii

I. INTRODUÇÃO GERAL viii

PARTE A - GÉIS DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO 01

A.I. INTRODUÇÃO..... 02

A.I.1. PROCESSO SOL-GEL 02

A.I.2. GÉIS DE SÍLICA 06

A.I.3. METAL DE TRANSIÇÃO - CRÔMIO .....

A.II. OBJETIVO 16

A.III. PARTE EXPERIMENTAL 17

A.III.1. TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE NITRATO DE CRÔMIO 17

A.III.2. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS GÉIS 17

A.III.3. SECAGEM 18

A.III.4. CARACTERIZAÇÃO 19

A.III.4.1. SOLUÇÕES 19

A.III.4.2. GÉIS ÚMIDOS 19

A.III.4.3. GÉIS SECOS 19

A.IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 21

A.IV.1. SOLUÇÃO AQUOSA DE NITRATO DE CRÔMIO 21

A.IV.2. GÉIS DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO..... 25

A.IV.3. GÉIS LIOFILIZADOS DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO 34

A.IV. CONCLUSÃO 44

A.V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 45

PARTE B - OBTENÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO 48
B.I. INTRODUÇÃO 49
B.I.1. SÍLICA 49
B.I.2. CRÔMIO 56
B.I.3. SÍLICA-CRÔMIO 65
B.II. OBJETIVO 68
B.III. PARTE EXPERIMENTAL 69
B.III.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO 69
B.III.1.1. OBTENÇÃO DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO... 69
B.III.1.2. TRATAMENTO TÉRMICO 71
B.III.2. CARACTERIZAÇÃO 72
B.III.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 72
B.III.2.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 73
B.III.2.3. ANÁLISE TÉRMICA 74
B.III.2.4. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA 74
B.III.2.4.1. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO 74
B.III.2.4.2. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL 75
B.III.2.5. COLORIMETRIA 75
B.III.2.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL 76
B.IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 77
B.IV.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 77
B.IV.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 93
B.IV.3. ANÁLISE TÉRMICA 110
B.IV.4. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA 115

B.IV.4.1. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIM O 115
B.IV.4.2. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL 125
B.IV.5. COLORIMETRIA 126
B.IV.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL 142
B.V. CONCLUSÕES 162
ANEXO I. PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE BA_2SIO_4:CR 163
ANEXO II. DESCONVOLUÇÃO DE BANDAS DE DRS DAS AMOSTRAS 169
ANEXO III. EQUAÇÕES DE NÍVEIS DE ENERGIA EM ÍONS D^3 EM AMBIENTE OCTAÉDRICO 200
B.VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 201

RESUMO

Sílica contendo crômio faz parte de uma classe importante de materiais devido às aplicações como catalisador de polimerização e de oxidação, fibras ópticas, laseres e preparação de pigmentos. Este trabalho está dividido em duas partes. A primeira refere-se ao gel úmido e seco de sílica contendo crômio. Os géis foram preparados fazendo-se a mistura das soluções de silicato de sódio solúvel (vidro-líquido) e de soluções aquosas de nitrato de crômio em pH 4 ou 9 previamente ajustado, ou em 4 após a mistura das soluções. O gel foi caracterizado por espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta-visível e por microscopia eletrônica de transmissão. A morfologia dos géis de sílica e de sílica contendo crômio é dependente do valor de pH e da ordem de mistura dos reagentes. Este efeito é atribuído às espécies poliméricas do crômio diferenciadas presentes na solução que controlam a forma da partícula. Partículas esféricas podem ser obtidas pelo colapso de microgel com alto grau de ligação cruzada. A outra parte do trabalho consiste na preparação de sílica contendo crômio por dois métodos: aquecimento convencional e banho de ultra-som nas temperaturas de 50 e 80^{o}C. O gel obtido foi tratado por extrações com soluções ácidas, extrações com água e diálise, e seco em forno de microondas. As amostras de sílica/crômio em pó foram submetidas ao tratamento térmico em temperaturas de 200 a 1400^{o}C, com intervalos de 200^{o}C, sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio. Após tratamento térmico os produtos foram caracterizadas por: difratometria de raios X; espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho; análise termogravimétrica; espectroscopia eletrônica de emissão na região do visível e do infravermelho próximo; colorimetria, medida de índice de cor; espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta-visível, e reflectância difusa. A formação de cristobalita ocorre para as amostras aquecidas em temperatura igual ou superior a 1200^{o}C, independente do tipo de atmosfera utilizada para o tratamento térmico com exceção da sílica obtida sob aquecimento convencional a 80^{o}C cuja cristalização ocorre à temperatura inferior devido à maior condensação da sílica. Pela técnica FT-IR acompanhou-se o início e a evolução da formação de fase cristalina nas amostras. Com o aquecimento à temperatura inferior a 800^{o}C, parte do Cr^{3+} é oxidado a Cr^{6+} e em temperatura superior, o Cr^{6+} é reduzido a

Cr^{4+} e Cr^{3+}. A maior condensação do crômio nas amostras obtidas sob aquecimento convencional, ou banho de ultra-som a 80^{o}C leva à formação de maior quantidade de cromato e dicromato. No entanto, no método de obtenção sob banho de ultra-som, a maior oclusão ou substituição do silício dificulta a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+}. As amostras aquecidas nas temperaturas acima de 1000^{o}C sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio onde o Cr^{4+} deve substituir Si^{4+} apresentam emissão na região do infravermelho próximo. Já a amostra não cristalina de sílica/crômio submetida ao tratamento térmico a 1000^{o}C apresenta duas bandas de emissão na região do infravermelho próximo e do visível.

ABSTRACT

Chromium-containing silica belongs to an important class of materials having technological applications such as polymerization and oxidation catalyses, lasers, pigments and optical fibers. The chromium-containing silica and pure silica gels were obtained by mixing solutions of soluble sodium silicate (water glass) and chromium nitrate with adjusted pH 4 or 9 previously. Other method to prepare the gels was carried out by mixing water glass and chromium nitrate solutions and then the pH 4. The gel was characterized by ultraviolet-visible spectroscopy and transmission electron microscopic. The gel morphology is dependent on the pH value and the order of mixture of reagents. This effect is due to the nature of polymeric shape of chromium species in solution. Spherical particles can be obtained from microgel collapsing with high degree of cross linking. The second part of this work deals with powders obtained from gels. The chromium-containing silica and silica powders were obtained from gel by two methods: i) conventional heating at temperatures of 80 and 50^{o}C and ii) sonication and heating at 80 and 50^{o}C. The resultant colloidal silica was treated by continuous extraction acid solution in followed by extraction in distilled water and then dialyzed against distilled water and dried in microwave oven. The samples were thermally treated at temperatures from 200 to 1400^{o}C, with 200^{o}C increments, at static air or argon atmospheres. Samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, termogravimetrical analysis, diffuse reflectance spectroscopy, luminescence spectra and color match. The thermal treatment at 1200^{o}C and 1400^{o}C induced the crystobalite formation, independent on the used atmosphere, except for the silica obtained at 80°C which was crystallized at lower temperature due to the increased silica condensation. Thermally treated samples from 200^{o}C to 800^{o}C resulted in the Cr^{3+} oxidation to the Cr^{6+}, as chromate and dichromate, while thermal treatment at 1200^{o}C to 1400^{o}C resulted in the reduction of Cr^{6+} to Cr^{4+} and Cr^{3+}. Short distance order was evaluated by FT-IR spectra evolution from gel to crystalline phase. Silica chromium samples treated at 1000^{o}C presente infrared and visibel emission band. Samples treated at higher temperatures under static air or argon streaming, in which Cr^{4+} can substitute Si^{4+}, presente infrared emission band.

PRÓLOGO

O trabalho experimental desta Tese é continuação do trabalho da Dissertação de Mestrado, intitulado: "OBTENÇÃO DE SÍLICA. EFEITO DE CRÔMIO, DE TEMPERATURA E DE ULTRA-SOM." Nesta Tese, o trabalho está dividido em duas partes A e B. Na parte A estuda-se géis de sílica e de sílica contendo crômio caracterizando-os por TEM, UV-Vis e SEM. Na parte B estuda-se amostras sólidas de sílica e sílica contendo crômio obtidas sob diferentes métodos e tratamentos térmicos e caracterizadas por XRD, IR, TG, colorimetria, LS e DRS. Para melhor compreensão dos resultados desta Tese apresenta-se na introdução geral um resumo dos resultados e conclusões advindas da Dissertação de Mestrado.

I. INTRODUÇÃO GERAL

O trabalho de Mestrado (Martines, 1993) tratou do estudo comparativo de características microestruturais de sílica e de sílica:crômio obtidas na forma de pó em diferentes condições. Para isto obteve-se sílica, a partir de silicato de sódio solúvel (vidro-líquido), com adição lenta de solução ácida de nitrato de crômio sob quatro diferentes condições: i) aquecimento convencional a 50^{o}C e a 80^{o}C; ii) banho de ultra-som a 50^{o}C e 80^{o}C. Em ambos os métodos controlou-se sistematicamente a agitação e a velocidade de adição. A dispersão coloidal de sílica obtida foi tratada por extrações com solução de ácido nítrico e com água desionizada, e em seguida dialisada contra água. Secou-se a dispersão coloidal em forno de microondas. As amostras foram caracterizadas por: análise de crômio por espectroscopia de absorção atômica; difratometria de raios X, método do pó; espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho; distribuição de tamanho de partículas por sedimentometria detectada por raios X; microscopia eletrônica de varredura; picnometria de hélio para medida de densidade; porosimetria de mercúrio e medidas de superfície específica através da adsorção de nitrogênio, pelo método de isoterma de B.E.T. Dentro dos limites de detecção das técnicas concluímos que: i) as amostras são não-cristalinas; ii) as extrações e a diálise eliminam parte do nitrato de sódio, parte do excesso de nitrato iônico, parte de íons crômio e também de íons metálicos (Mg^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+}) presentes como impurezas no silicato de sódio solúvel; iii) a diálise

é o tratamento mais eficiente na eliminação de nitrato de sódio, nitrato iônico, íon crômio e provavelmente íons ferro(III), alumínio(III) e magnésio(II); iv) a concentração de crômio nas amostras obtidas sob aquecimento convencional a 50^{o}C é de 0,25% e a 80^{o}C é de 0,45%, para as amostras obtidas sob banho de ultra-som a concentração de crômio a 50^{o}C é de 0,15% e a 80^{o}C é de 0,47%; v) o aumento da temperatura e o uso de ultra-som induzem à maior polimerização ou agregação de sílica ou de sílica-crômio; vi) o aumento de temperatura induz o aumento de cadeia ou agregação de sílica ou sílica-crômio com baixa porosidade, enquanto o banho de ultra-som favorece a condensação de sílica ou sílica-crômio com porosidade maior; vii) temperatura de 80^{o}C induz a maior polimerização de sílica ou de sílica-crômio, mas o ultra-som é mais eficiente em temperaturas menores; viii) o crômio induz maior polimerização de sílica.

PARTE A.

GÉIS DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO

A.I. INTRODUÇÃO

A.I.1. PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é o nome dado a qualquer processo no qual a solução coloidal ou sol passa por uma transição sol-gel (Brinker e Scherer, 1990, e Hench e West, 1990). Nesta transição, a solução coloidal ou sol torna-se uma massa rígida (Buckey e Greenblatt, 1994). Sol é uma dispersão de partículas coloidais sólidas num líquido. Partículas coloidais são aquelas com diâmetro de 1-1000 nm (10^{-9}-10^{-6} m). Gel é uma rede rígida porosa com poros de dimensões submicrométricas (< 10^{-6} m), e cadeia polimérica com comprimento médio maior do que um micrometro (Buckey e Greenblatt, 1994).

Segundo Flory (1969) gel pode ser classificado em quatro categorias: (i) estrutura bem ordenada; (ii) rede do polímero constituída por ligações covalentes, completamente desordenada; (iii) rede do polímero formada pela agregação física das cadeias, predominantemente desordenada; (iv) estrutura particulada desordenada (Hench e West, 1990).

A estrutura do gel depende dos processos de secagem, de estabilização, de densificação e da razão relativa de hidrólise e de condensação. Esta estrutura é estabilizada no tempo de gelificação, o qual em qualquer sistema é extremamente difícil de ser medido analiticamente. As macromoléculas são formadas pela condensação das partículas do sol que crescem e colidem uma com as outras. O sol torna-se um gel quando o sistema pode suportar uma tensão elástica. Esta condição é definida como ponto de gelificação e o tempo em que é atingida é definido como tempo de gelificação, t_{gel}. Não se pode definir com precisão o ponto em que o sol passa de um fluído viscoso para um gel elástico, pois esta transformação é gradual e além disso as partículas tornam-se cada vez mais interconectadas. Portanto, não há energia de ativação que possa ser medida no ponto de gelificação (Hench e West, 1990).

Brinker e Scherer (1985) mostraram que no ponto de gelificação a viscosidade aumenta abruptamente. Um dos métodos mais utilizados para medir o t_{gel} foi desenvolvido por Sacks e Sheu (1986), o qual permite medir a resposta viscoelástica para o gel como uma função da taxa de elasticidade.

Introdução

Após o tempo de gelificação, tanto a estrutura como as propriedades do gel continuam a sofrer mudanças de envelhecimento, podendo envolver um ou mais dos seguintes processos: (i) polimerização, (ii) sinérese, (iii) envelhecimento de Ostwald ou "coarsening", ou (iv) transformação de fase (Hench e West, 1990).

- (i) a reação de polimerização continua ocorrendo, aumentando a ramificação da rede através de reações de policondensação. Por exemplo, as reações de condensação em géis de sílica continuam ocorrendo em razão da presença de grupos hidroxílicos. A reação depende da temperatura, da concentração e do pH da solução (Hench e Vasconcelos 1990).

- (ii) sinérese é a denominação do fenômeno de encolhimento da rede do gel, do qual resulta a expulsão do líquido dos poros (Iler 1979 e Brinker e Scherer, 1990). A sinérese, geralmente, ocorre por causa da formação de novas ligações resultantes da reação de condensação ou da ligação de hidrogênio, e na maioria dos sistemas de géis inorgânicos é um processo irreversível. Em géis particulados a estrutura é controlada pelo balanço entre repulsão eletrostática e forças atrativas de van der Waals, a extensão do encolhimento é determinada pelo tipo e pela concentração do eletrólito (Iler 1979 e Brinker e Scherer, 1990).

- (iii) o envelhecimento de Ostwald é um processo de dissolução e reprecipitação dirigido por diferenças na solubilidade (s) entre superfícies com diferentes raios de curvatura (r) (Iler 1979). A solubilidade é dada (Brinker e Scherer, 1990):

$$s = s_o \exp\left(\frac{2g_{sl}V_m}{RTr}\right),$$

onde s_o é a solubilidade de uma superfície plana; γ_{sl} é a energia interfacial sólido/líquido; e V_m é o volume molar do sólido. Assim, superfícies convexas são menos solúveis do que as superfícies côncavas. Portanto, se um gel é imerso num líquido no qual ele é solúvel, o material dissolvido tenderá a precipitar em regiões, ou pescoços de curvatura negativa (Iler 1979).

- (iv) um exemplo de transformação de fase é a microssinérese na qual ocorre a separação de uma fase sólida do líquido numa escala local (Brinker e Scherer, 1990).

O modelo de nucleação e o mecanismo de crescimento, incluindo também o envelhecimento de Ostwald, foram propostos por LaMer e Dinegar (1950) e também por Iler (1979). Inicialmente ocorre a formação de monômeros pela hidrólise de grupos alcóxidos do reagente precursor em solução. Em seguida ocorre a formação de polímeros

a partir dos monômeros formados, que atingem tamanho suficientemente grande para colapsar ou encontrar uma partícula para interagir com a sua superfície. Este mecanismo explica a formação de partículas esféricas e está ilustrado esquematicamente na Figura 1.

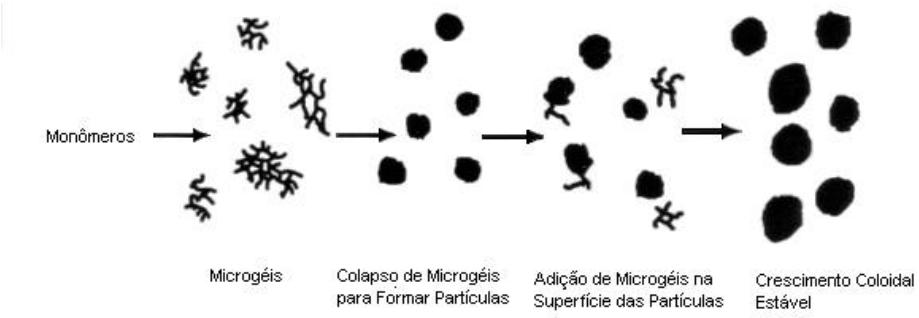


Figura 1. Ilustração esquemática do modelo de nucleação e do mecanismo de crescimento. Adaptado de Bailey e Mercartney (1992).

Para entender o mecanismo de crescimento de partículas monodispersas, Bogush e Zukoski (1988) investigaram a cinética de formação e a estrutura das partículas de sílica obtidas a partir de alcóxidos de silício. Eles propuseram que a nucleação ocorre continuamente na solução, semelhante ao modelo de nucleação e ao mecanismo de crescimento descritos por LaMer e Dinegar (1950), em virtude da supersaturação que cria um número fixo de partículas, as quais crescem uniformemente. No modelo de nucleação e agregação proposto por Bogush e Zukoski (1988), as partículas pequenas nucleadas agregam-se até atingir um tamanho máximo de dimensão coloidal. Durante o processo de difusão pela solução, as partículas maiores agregam-se às menores em um processo contínuo. Assim, partículas pequenas, que estão sendo formadas continuamente em solução, podem se agregar com as partículas previamente formadas da reação e podem atingir tamanho estável.

Charles e colaboradores (1988) e Harris, Brunson e Byers (1990) propuseram que a taxa da primeira etapa de hidrólise de um grupo alcóxido é o fator limitante da etapa de formação de núcleos. E após a primeira hidrólise os grupos restantes hidrolisam rapidamente, formando partículas coloidais estáveis, similar ao mecanismo de Bogush e Zukoski (1988). No entanto, no estágio posterior da reação de hidrólise, o crescimento de partículas ocorre principalmente pela adição de monômeros à superfície, e não pela agregação de pequenos núcleos de partículas. Este mecanismo de crescimento de monômeros fornece explicação para partículas de superfície lisa.

Bailey e Mercartney (1992) utilizando os resultados experimentais obtidos pela técnica de microscopia eletrônica "Cryo"-TEM observaram que os monômeros hidrolisados reagem para formar polímeros de microgel (cadeia polimérica), os quais colapsam quando atingem um certo tamanho e um alto grau de ramificação.

A.I.2. GÉIS DE SÍLICA

Géis de sílica podem ser obtidos a partir de diversos precursores, entre eles o silicato de sódio solúvel. Silicato de sódio solúvel, conhecido comercialmente como vidro-líquido, pode ser produzido pela dissolução de silicato de sódio em água sob pressão ou por fusão alcalina, onde carbonato de sódio (barrilha) e areia reagem em fornos à temperatura de 1500°C, conforme a reação (Iler, 1979 e Glasser, 1982).

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2O_xSiO_2 + CO_2 \,.$$

As estruturas e a estabilidade das espécies presentes na solução de silicato de sódio solúvel são complexas. A distribuição das espécies é governada por duas etapas de equilíbrio interdependentes: ácido-base, equação (1) e polimerização-despolimerização, equação (2) (Iler, 1979 e Glasser, 1982).

$$(HO)_3 - Si - OH \longleftrightarrow (HO)_3 - SiO^- + H^+ \quad (1),$$

$$(HO)_3 - Si - OH + HO - Si - (OH)_3 \longleftrightarrow (HO)_3 - Si - O - Si - (OH)_3 + H_2O \quad (2).$$

O gráfico da solubilidade do silicato de sódio solúvel em função do pH está representado na Figura 2. Abaixo de pH 9, a solubilidade de todas as formas de sílica é muito baixa e as espécies presentes em solução estão sob a forma de monômeros. Como o ácido silícico é muito fraco (pK = 9,4) ele encontra-se totalmente protonado. Acima de pH 9 a dissociação torna-se significativa e a solubilidade dos monômeros aumenta. A polimerização torna-se predominante com o aumento da concentração da solução de silicato de sódio. E soluções com concentração acima de 0,1 Mol.L^{-1}, com relação ao silício, geralmente contêm uma mistura complexa de espécies em equilíbrio dinâmico. Na área superior direita do gráfico, a mudança no pH ou na concentração resulta num ajuste muito rápido das espécies em solução e o restabelecimento do equilíbrio, estas espécies formadas são instáveis. A área superior representa a região de instabilidade de todas as espécies, ocorrendo precipitação de sílica não cristalina ou gel de sílica. O tempo de gelificação é variável em diferentes valores de pH, por exemplo, a

acidificação da solução de silicato de sódio sdúvel em pH ao redor de 5 ou 6 produz um gel rígido instantaneamente, e em valores de pH maiores ou menores do que esses o tempo de gelificação aumenta algumas ordens de grandeza (Iler, 1979 e Glasser, 1982).

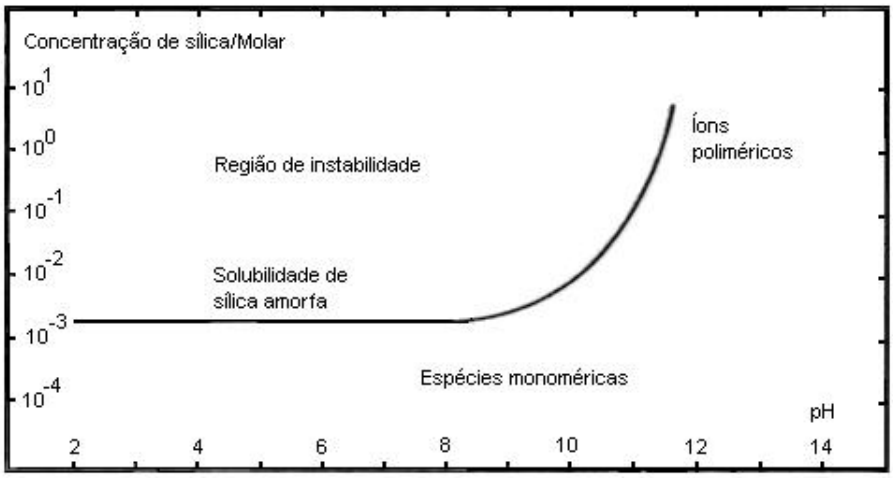


Figura 2. Gráfico de solubilidade de silicato em função do pH da solução, adaptado de Glasser (1982).

A estrutura e a ramificação das cadeias dos polímeros nos xerogéis (gel seco por evaporação abaixo das condições normais nas quais o aumento da pressão capilar causa o encolhimento da rede do mesmo) de sílica, obtidos a partir de alcóxido de silício, são dependentes das condições catalíticas utilizadas. Os xerogéis obtidos por catálise ácida são constituídos basicamente de cadeias lineares ou baixas ramificações, já os xerogéis obtidos por catálise básica são constituídos por polímeros muito ramificados (Irwin e colaboradores, 1987).

A reação de polimerização do ácido silícico abaixo de pH 2, catalisada por ácido, ocorre muito lentamente, com tempo de reação de horas ou dias. O processo de agregação inicia-se após a formação das partículas primárias e como estas partículas são muito pequenas e não possuem carga na superfície, a agregação leva à formação de partículas pequenas com diâmetro de 2-3 nm, (Iler, 1979). O gel obtido é constituído de cadeias poliméricas lineares, com baixa ramificação (Brinker e Scherer, 1990).

Acima de pH 2 a polimerização do ácido silícico é catalisada por base. A velocidade de reação é rápida, por exemplo o tempo de reação é de minutos ou segundos para valor de pH entre 8 e 9. Acima de pH 7 as partículas crescem continuamente até atingir o tamanho final, o qual depende principalmente da temperatura e da presença de eletrólitos

(Iler, 1979). Os polímeros formados em pH alto são mais ramificados e compactos (Brinker e Scherer, 1990).

A.I.3. METAL DE TRANSIÇÃO - CRÔMIO

Quando um cátion de íon metálico M^{z+} é dissolvido em água pura, ocorre solvatação do mesmo por moléculas de água, de acordo com a reação (Livage e colaboradores, 1988):

$$M^{z+} + :O\langle_{H}^{H} \rightarrow \left[M \leftarrow O\langle_{H}^{H} \right]^{z+}$$

Os processos químicos (hidrólise, condensação e complexação) envolvidos na química de cátions metálicos em meio aquoso podem ser explicados racionalmente utilizando-se o Modelo de Cargas Parciais (PCM). O modelo proposto permite calcular a distribuição de carga parcial para qualquer complexo e permite inferir a reatividade química. Parr e colaboradores (1978) mostraram que a eletronegatividade χ está relacionada com o potencial químico (μ), segundo a relação: $\chi = -\mu$. A principal conseqüência é que tanto a eletronegatividade (χ_X) de uma espécie X como a carga parcial (δ_X) variam na medida que o átomo se combina quimicamente. Estes dois parâmetros podem ser relacionados e a relação linear é usualmente admitida como segue *(Klopman,1964)*:

$$c_X = c_X^o + h_X d_X \qquad (1)$$

na qual η_X é a dureza do átomo X, conceito introduzido por Pearson. Dureza diminui com o aumento da nuvem eletrônica, portanto, esta varia com o inverso do raio (1/r). Quando a eletronegatividade é escrita na escala de Allred-Rochow, a eletronegatividade é proporcional a Z_{ef}/r^2. Então, dureza pode ser aproximada como (Parr e Pearson, 1983):

$$h = k\sqrt{c^o} \qquad (2),$$

em que k é uma constante que depende da escala de eletronegatividade. Quando a eletronegatividade de Pauling é escrita utilizando-se a escala de Allred-Rochow o valor de k é 1,36.

A carga total z de uma dada espécie química é igual a soma de todas as cargas parciais de todos os átomos constituintes individuais $z = \Sigma\delta_i$. Relacionando-se as equações (1) e (2) com a soma das cargas parciais de todos os átomos individuais resulta na seguinte expressão:

$$c = \frac{\sum_i \sqrt{c_i^o} + 1{,}36z}{\sum_i 1/\sqrt{c_i^o}} \qquad (3) \quad \text{e}$$

$$d_i = (c - c_i^o)/1{,}36\sqrt{c_i^o} \qquad (4).$$

A equação (3) também pode ser escrita como:

$$d_i = s_i(c - c_i^o) \qquad (5).$$

A carga parcial do Si pode ser facilmente calculada conhecendo-se a eletronegatividade χ_i^o de todos os átomos neutros, a composição estequiométrica para a espécie iônica e a carga z. No entanto, o modelo possui algumas limitações:

- o modelo não leva em conta a estrutura real das espécies químicas;
- efeito de ressonância e recobrimento π não são incluídos;
- o modelo dificulta a consideração da mudança de coordenação que ocorre durante o processo químico.

Este modelo pode ser aplicado com sucesso para descrever as reações químicas envolvidas no processo sol-gel, e fornece um guia útil para reações de polimerização inorgânica.

O Modelo de Cargas Parciais fornece um caminho fácil de trabalhar com a eletronegatividade real das espécies químicas e da distribuição de cargas em cada átomo (Henry e colaboradores, 1992).

No caso de íons de metal de transição, a solvatação leva à formação de uma ligação parcialmente covalente. A transferência parcial de carga ocorre de um orbital ligante ($3a_1$) preenchido, da molécula de água, para orbitais (d) vazios, do metal de transição. A carga parcial positiva nos átomos de hidrogênio aumenta, e a molécula de água, como um todo, torna-se mais ácida. A desprotonação ocorre segundo a reação (Livage e colaboradores, 1988):

$$[M(OH_2)_N]^{z+} + hH_2O \rightarrow [M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+} + hH_3O^+ \qquad (6).$$

A eletronegatividade real χ_p do precursor hidrolisado $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ depende do cátion metálico M^{z+} e da razão de hidrólise (h). No contrário, para um dado cátion metálico M^{z+}, pode ser estabelecida entre χ_p e h. Em soluções diluídas, quando todos os prótons são removidos da esfera de coordenação do cátion metálico, a equação (6) dirige para a formação de espécies mais ou menos desprotonadas, formando espécies hidroxo $[M(OH)_z]^o$ ou então ânions oxo $[MO_m]^{(2m-z)-}$ a partir dos íons aqua $[(M(OH_2)_N]^{z+}$. Este

equilíbrio depende do pH da solução, temperatura ou concentração, (Livage e colaboradores, 1988).

Pode-se admitir que a permuta de prótons entre o precursor e a solução processa-se até que a eletronegatividade do precursor hidrolisado χ_p torna-se igual à eletronegatividade real χ_w da solução aquosa. Em solução aquosa fortemente ácida (pH 0) ocorre a formação da espécie complexa $[H_5O_2^+]$. A eletronegatividade real de uma solução aquosa χ_w muda com o pH. Assim, uma variação é governada pela eletronegatividade real do próton solvatado $\chi(H_{aq}^+)$, o qual muda com o número de moléculas de água associada com o próton. Numa escala macroscópica, o potencial químico dos prótons é dado por:

$$\mu(H^+) = \mu^o(H^+) + RT\ln(c_H) = \mu^o(H^+) - \beta pH \quad (7),$$

onde $\beta = 2{,}3RT$ e c_H é a concentração do próton. Numa escala microscópica e referindo-se ao fato que as eletronegatividades são também potenciais químicos ($\chi = -\mu$), a equação (7) pode ser escrita:

$$m(H^+) = kc(H^+) \quad \text{e} \quad m^o(H^+) = kc(H_5O_2^+) \quad (8),$$

isto é:

$$m(H^+) = c_w = c(H_5O_2^+) - 2{,}3kRTpH = 2{,}732 - 2{,}3RTpH \quad (9).$$

O coeficiente de transferência k, que é a conexão entre a escala de concentração macroscópica e a escala de eletronegatividade microscópica, pode ser obtido em pH 7 na temperatura de 25°C:

$$c(H^+) = c_w = c(H_2O) = 2{,}491 \quad (10).$$

Isto leva a seguinte equação:

$$c_w = 2{,}732 - 0{,}035pH \quad (11).$$

Então, a eletronegatividade real de uma solução aquosa decresce linearmente com o pH, de 2,732 (pH = 0) para 2,242 (pH = 14) (Livage e colaboradores, 1988).

Pelo Modelo de Cargas Parciais pode-se admitir que a transferência de prótons entre o precursor $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ de eletronegatividade real χ_h e a solução aquosa de eletronegatividade real χ_w possui valor semelhante:

$$c_h = c_w = 2{,}732 - 0{,}035pH \quad (12).$$

A razão de hidrólise h da espécie aqua $[M(OH_2)_N]^{z+}$ é facilmente calculada para qualquer valor de pH pelas equações (3) e (12). A carga total (z-h)+ do precursor pode ser igual a soma da carga parcial total. Então, a razão de hidrólise pode ser escrita:

$$h = [z - nd_O - 2Nd_H - d_M] / [1 - d_H] \quad (13),$$

em que as cargas parciais δ_i são dadas por:

$$d_i = (c_w - c_i^o) / 1{,}36(c_i^o)^{1/2} \qquad (14).$$

Estas relações são aplicáveis para qualquer cátion metálico em solução aquosa, (Livage e colaboradores, 1988). Considerando-se como exemplo o íon crômio, metal de transição típico, que exibe dois estados de oxidação estáveis, Cr^{3+} e Cr^{6+}. Os valores de hidrólise para o íon Cr^{3+}, numa faixa de pH entre 0 a 14, são: 0,4 < h < 5,1. Então, seis espécies mononucleares podem ser encontradas em solução aquosa (Baes e Mesmer, 1976):

$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$	h = 0
$[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+}$	h =1
$[Cr(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$	h = 2
$[Cr(OH)_3(OH_2)_3]^{0}$	h = 3
$[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^{-}$	h = 4
$[Cr(OH)_5(OH_2)_1]^{2-}$	h = 5

Os íons Cr^{6+} com número de coordenação (N) igual a 4 e $h \approx 6$ em pH 0 e $h \approx 8$ em pH = 14 apresentam três precursores os quais foram caracterizados experimentalmente em solução aquosa (oxohidróxido, ou oxo complexo, (Baes e Mesmer, 1976):

$[CrO_2(OH)_2]^{0}$	h = 6
$[CrO_3(OH)]^{-}$	h = 7
$[CrO_4]^{2-}$	h = 8

De acordo com as equações (12) e (13) a razão de hidrólise h de um precursor depende, principalmente, do pH da solução aquosa e do número de oxidação z+ do cátion. Então, pode-se construir um diagrama de carga-pH, no qual podem ser registrados três regiões de domínio, Figura 3. A região de domínio inferior corresponde aos cátions $[M(OH_2)_N]^{z+}$; a região de domínio superior corresponde aos ânions $[MO_m]^{(2m-z)-}$ e a região de domínio intermediário à espécie hidroxo. Estes domínios são separados por duas linhas correspondentes a h = 1 e h = 2m-1, respectivamente (Henry e colaboradores, 1992).

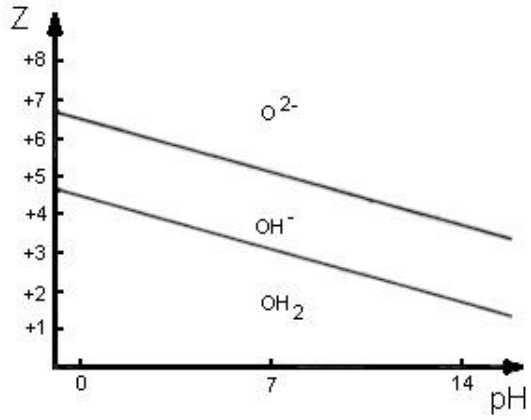


Figura 3. Diagrama "carga-pH". Figura adaptada de Henry e colaboradores (1992).

A condensação de íons metálicos hidrolisados segue dois mecanismos:

- condensação via olação: ataque nucleofílico (SN) de um grupo da água carregado positivamente, com liberação de um grupo aqua (OH_2) da esfera de coordenação do íon metálico. Isto leva a formação de uma ponte "hidroxo", como segue:

$$M - OH + H_2O - M \rightarrow M - \overset{H}{\overset{|}{O}} - M + H_2O.$$

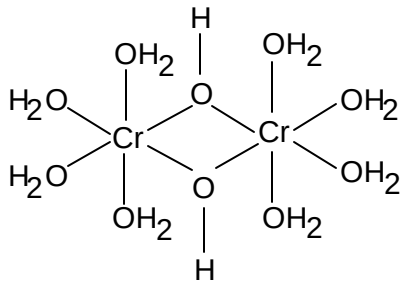
- condensação via oxolação: dois grupos hidróxidos reagem formando uma molécula de água e uma ponte "oxo", como segue:

$$M - OH + HO - M \rightarrow M - O - M + H_2O.$$

Esta reação inicia-se com a adição nucleofílica de grupos OH no íon metálico, seguida por uma transferência de prótons durante o estado de transição (M-OH$^{\cdots}$ M-OH). Assim uma molécula de água pode ser removida facilmente (Henry e colaboradores, 1992).

Os precursores carregados (z-h≥1) não podem condensar indefinidamente para formar uma fase sólida. Isto é devido principalmente ao fato de que a força nucleofílica dos grupos hidróxido δ(OH) varia durante o processo de condensação. No caso da dimerização típica de Cr^{3+}:

$$2[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+} \rightleftharpoons [Cr_2(\mu - OH)_2(OH_2)_8]^{4+} + 2H_2O\,, \qquad \text{ou}$$



os grupos OH são carregados negativamente no monômero (δ(OH) = -0,02), enquanto no dímero os mesmos são carregados positivamente (δ(OH)= +0,01) (Livage e colaboradores, 1988).

Géis de óxido de crômio hidratado podem ser obtidos pelo tratamento de precursores de sulfato, nitrato, cloreto ou acetato de Cr^{3+} com solução de hidróxido de amônio ou de potássio (Nagel, 1914 e Bunce e Finch, 1913). Géis monolíticos altamente vibrantes podem ser produzidos quando os íons acetato estão presentes em excesso (Livage e colaboradores, 1988).

A.II. OBJETIVO

O objetivo desta parte do trabalho é estudar o sistema sílica:crômio em diferentes valores de pH relacionando as condições experimentais, o mecanismo de condensação, e a natureza do produto final com as características do gel obtido.

A.III. PARTE EXPERIMENTAL

A solução aquosa de nitrato de crômio foi titulada com soluções de hidróxido de amônio e de ácido nítrico para se identificar as possíveis espécies aquacomplexos de crômio(III) formadas no intervalo de pH de preparação dos géis de sílica-crômio.

A.III.1. TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE NITRATO DE CRÔMIO

As curvas de titulação da solução aquosa de Cr^{3+} foram obtidas usando-se: i) soluções de nitrato de crômio nonohidratado da Riedel-de-Häen 0,05 $mol.L^{-1}$ e de hidróxido de amônio 0,7 $mol.L^{-1}$ p.a. Merck; ii) solução final da titulação anterior e solução de ácido nítrico 0,7 $mol.L^{-1}$ p.a. Merck.

A.III.2. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS GÉIS

As soluções de silicato de sódio solúvel semi-alcalino, razão molar SiO_2:Na_2O igual a 3,30 (vidro-líquido H300 NDL), usadas neste trabalho foram doadas pela Gessy Lever-divisão Crosfield/Brasil. A solução de silicato de sódio foi diluída mantendo-se a relação de 18,7:1 (H_2O:SiO_2) e o pH resultante desta solução foi de $\approx$ 12.

Géis de sílica contendo crômio foram preparados por dois métodos:

i) em pH 4 ou 9 pela mistura das soluções de silicato de sódio solúvel e de nitrato de crômio, com pH ajustado previamente. O pH da solução de silicato de sódio foi ajustado pela adição de ácido nítrico e o da solução de nitrato de crômio pela adição de solução de hidróxido de amônio. Os géis de sílica e de sílica contendo crômio foram preparados nas mesmas condições.

ii) pela mistura das soluções de vidro-líquido e de nitrato de crômio, que resulta em pH em torno de 11 e ajuste do mesmo em 4.

Estes procedimentos estão representados no fluxograma da Figura 4.

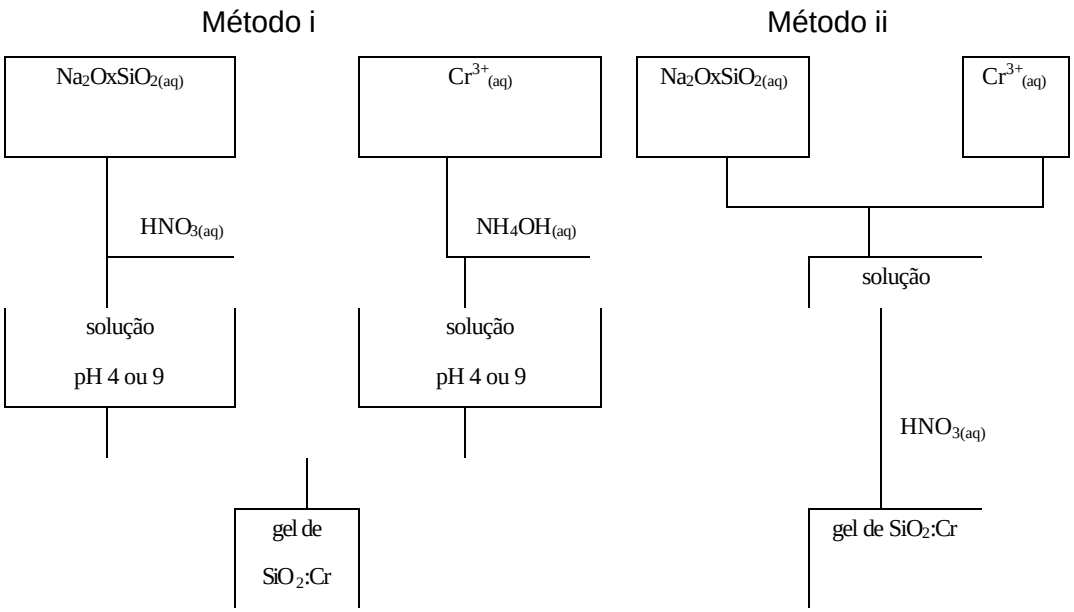


Figura 4. Representação esquemática dos métodos de obtenção dos géis de sílica contendo crômio.

A.III.3. SECAGEM

A secagem dos géis obtidos segundo item A.III.2 foi feita em liofilizador MLW modelo LGA 05. O tempo de secagem foi de 10 a 12 h até a formação de um sólido pulverulento.

A.III.4. CARACTERIZAÇÃO

A.III.4.1. SOLUÇÕES

As medidas de pH foram feitas utilizando-se pHmetro Micronal modelo B374 e eletrodo de vidro (Ag/AgCl/Cl). Os espectros eletrônicos de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) das soluções de nitrato de crômio antes e após as titulações foram obtidos em espectrofotômetro Hewlett Packard MOD 8452A em cubetas de quartzo.

AIII.4.2. GÉIS ÚMIDOS

As micrografias (TEM) dos géis foram obtidas em microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM 902 e a suspensão do gel foi preparada em isopropanol (razão gel:isopropanol 1:1). O tamanho dos fragmentos de gel foram determinados ampliando-se as fotos digitalizadas em programa gráfico (Corel Photo-Paint). Os espectros eletrônicos de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) dos produtos foram obtidos em espectrofotômetro Varian Cary 1E, na região de 900-200 nm (11.100-50.000 cm^{-1}), utilizando-se cubetas de quartzo como suporte tanto para os géis de sílica contendo crômio como para os géis de sílica, usados como referência.

A.III.4.3. GÉIS SECOS

As micrografias (SEM) dos géis liofilizados foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T330A e a suspensão do gel liofilizado foi preparada em diferentes solventes: água, etanol, isopropanol e propanona, e nas misturas (1:1): água:etanol, água:isopropanol, etanol:propanona, isopropanol:propanona, etanol:querosene e isopropanol:querosene. Os solventes orgânicos utilizados foram todos p.a. Merck. A suspensão foi preparada utilizando-se um banho de ultra-som Thornton U.SOM T14, potência de entrada de 90 W, 60 Hz e potência de saída de 40 kW. O tamanho dos fragmentos de gel foram determinados ampliando-se as fotos digitalizadas em programa gráfico (Corel Photo-Paint).

A.IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A.IV.1. SOLUÇÃO AQUOSA DE NITRATO DE CRÔMIO

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentadas as curvas de titulação das soluções de nitrato de crômio. A curva de titulação de Cr^{3+} com solução de hidróxido de amônio, representada na Figura 4 e a curva de titulação de Cr^{3+} com solução de ácido nítrico, Figura 5, apresentam dois patamares, formando três regiões (A, B e C). A região A da Figura 4 corresponde à dissolução de nitrato de crômio em água com formação de $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, como pode ser observado pelas Figura 6 e 7. Na adição de hidróxido de amônio à solução de Cr^{3+}, observa-se a formação da espécie aquahidróxido complexo de crômio(III) e comparando-se este resultado com os diferentes produtos de hidrólise para o Cr^{3+}, Figura 6, conclui-se que houve a formação de $[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+}$, correspondente à região B. No segundo patamar ocorre a formação de $[Cr(OH)_2(OH_2)_4]^{1+}$ e precipitação subseqüente de $[Cr(OH)_3(OH_2)_3]^0$ (região C).

Segundo Spiccia e Marty (1986) a alcalinização do $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ (solução de cor azul) resulta na formação de um precipitado de cor verde identificado como hidróxido de crômio(III) monomérico $[Cr(OH)_3(OH_2)_3]$. A acidificação deste meio resulta na regeneração do $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ após algumas horas. De acordo com o modelo estrutural proposto para o hidróxido de crômio monomérico, as unidades $[Cr(OH)_3(OH_2)_3]$ estão ligadas umas nas outras (Cr-(H)O-H···O(H)-Cr) por ligação de hidrogênio. No entanto, se o hidróxido de crômio monomérico for mantido sob agitação em suspensão aquosa ocorrerá liberação das unidades monoméricas do sólido e subseqüente polimerização hidrolítica em solução. Este processo é fortemente dependente do pH.

Neste trabalho, as curvas de titulação foram obtidas com o sistema sob agitação e provavelmente ocorreu a formação de hidróxido de crômio(III) polimérico $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(OH)_4(OH_2)_4]^0$. Então no início da segunda titulação, região A (titulação de solução de Cr^{3+} mais hidróxido de amônio com solução de ácido nítrico) deve predominar a espécie polimérica de hidróxido de crômio(III), uma vez que é possível ocorrer a condensação do crômio em temperatura ao redor de 25°C (Baes e Mesmer 1976). Com a adição de solução de ácido nítrico observa-se um patamar em pH ≈ 7, formando provavelmente a espécie $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(OH)_2(OH_2)_6]^{2+}$, região B. O segundo

patamar observado na curva de titulação deve ser devido a formação de $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$ de cor verde azulada, região C.

Na Figura 7 estão representados os espectros eletrônicos de absorção no ultravioleta visível das soluções de Cr^{3+} inicial e após titulação. Tanto o espectro eletrônico de absorção no ultravioleta-visível da solução aquosa inicial de nitrato de crômio, Figura 7a, como da solução aquosa de nitrato de crômio após titulação, Figura 7b, apresentam três bandas: duas na região do visível e uma na região do ultravioleta. A cor inicial da solução de nitrato de crômio é azul, no entanto a cor após as titulações com soluções de hidróxido de amônio e ácido nítrico é azul esverdeada.

O espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis da solução inicial de Cr^{3+} (nitrato de crômio em água) é típico de $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. As bandas largas e intensas nas regiões de 574 e 408 nm são atribuídas às transições $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ e $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$. A banda na região de 300 nm é atribuída à transição $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. O deslocamento das bandas de absorção UV-Vis para energia menor (580, 420 e 298 nm) da solução final da segunda titulação ($Cr^{3+} + OH^- + H^+$) é atribuído à formação de espécies mais condensadas de Cr^{3+}, ($[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$), análogas às isoladas e identificadas por Laswick (1959) e Spiccia e colaboradores (1987).

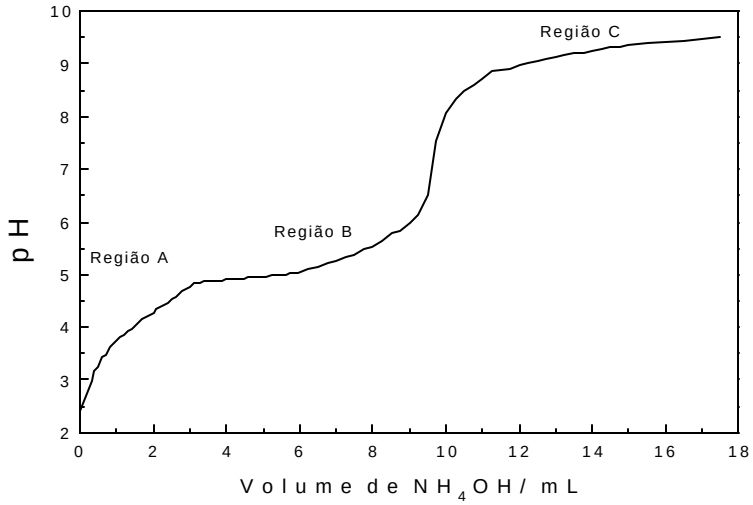


Figura 4. Curva de titulação de solução de nitrato de crômio 0,05 $mol.L^{-1}$ com hidróxido de amônio 0,7 $mol.L^{-1}$.

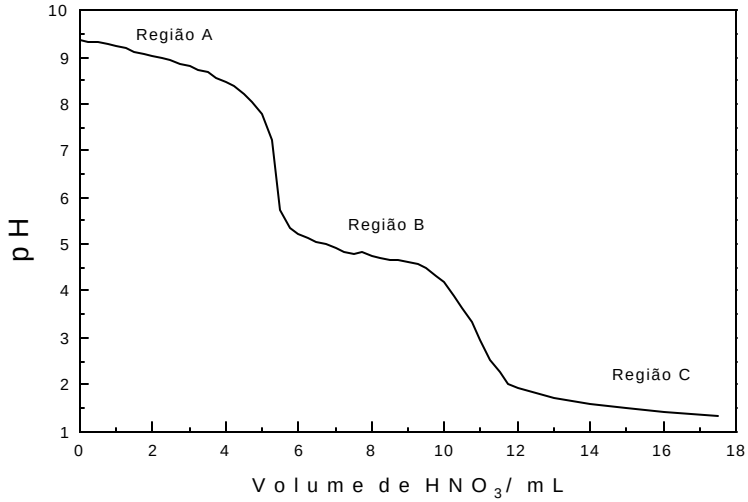


Figura 5. Curva de titulação da solução final da titulação anterior (solução de nitrato de crômio 0,05 mol.L^{-1} com hidróxido de amônio 0,7 mol.L^{-1}) com solução de ácido nítrico 0,7 molL^{-1}.

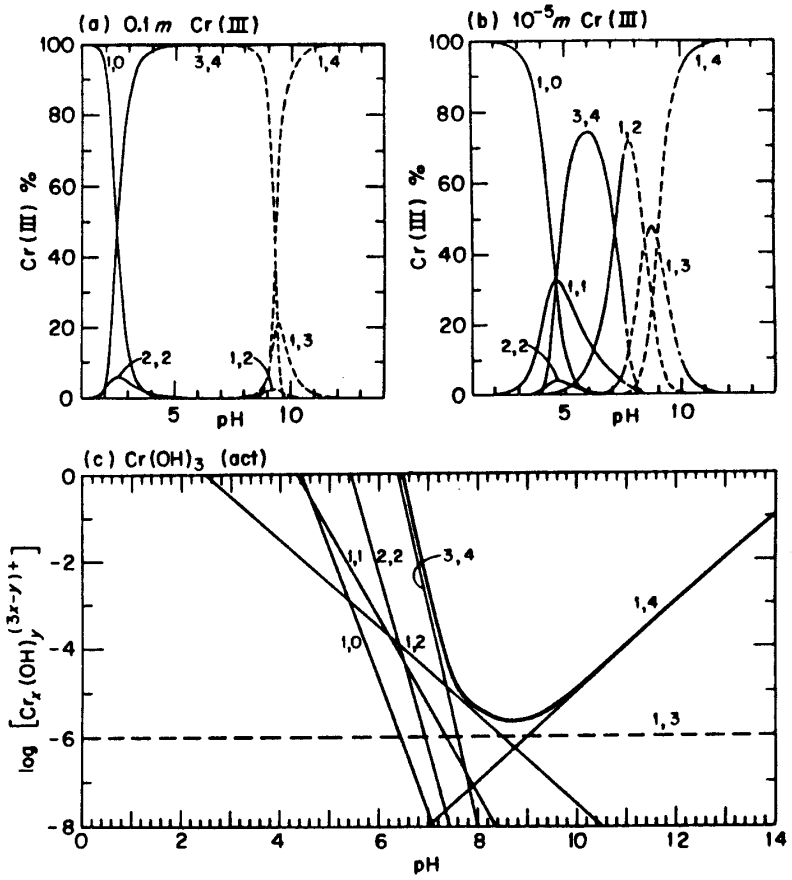


Figura 6. Distribuição de produtos de hidrólise (x,y) a I = 1 M e 25°C em (a) 0,1 M Cr^{3+}, (b) 10^{-5} M Cr^{3+}, e (c) soluções saturadas de $Cr(OH)_3$. As curvas tracejadas em a e b revelam regiões supersaturadas com respeito a $Cr(OH)_3$; a curva tracejada em c representa a concentração total de crômio(III). Baes e Mesmer, 1976.

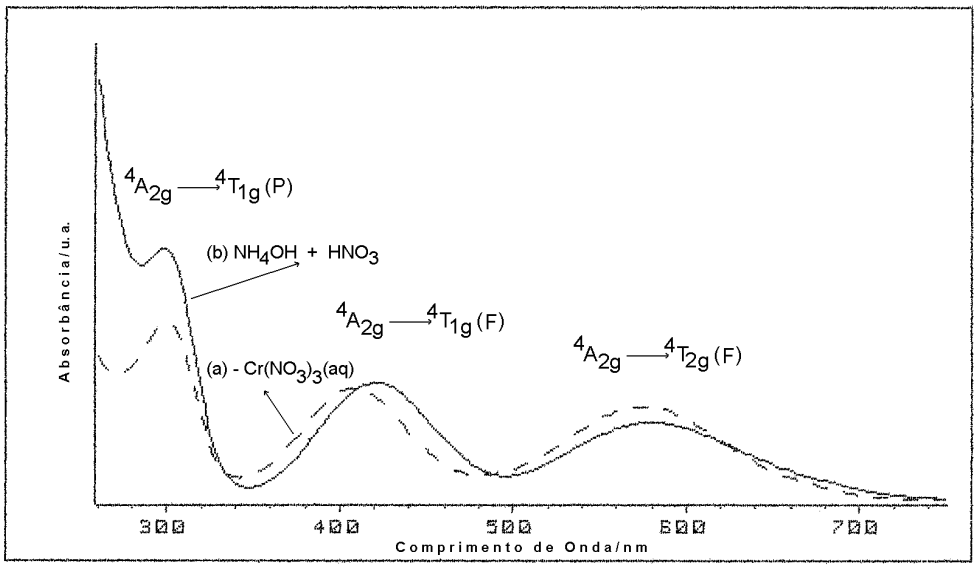


Figura 7. Espectros eletrônicos de absorção no ultravioleta-visível das soluções de Cr^{3+} antes e após titulação com as soluções de hidróxido de amônio e ácido nítrico.

A.IV.2. GÉIS DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO

Nas Figuras de 8 a 14 estão apresentadas as fotografias de TEM dos géis de sílica e de sílica contendo crômio obtidos em diferentes valores de pH. Através das imagens é possível observar que os nanogéis (1 a 100 nm) são densos com cadeias de polímero ramificadas e em alguns casos há formação de esferas irregulares. O gel de sílica obtido em pH 4, Figura 8, é formado por nanogéis ramificados e com tamanho primário de aproximadamente 4,3 nm. As imagens das Figuras 9 e 10 apresentam os nanogéis obtidos em pH 9 (duas regiões) que são mais densos do que em pH 4. O tamanho dos nanogéis é de aproximadamente 6,3 nm. Observa-se também que há nanogéis esféricos com tamanho primário de 29 a 98 nm e estes são constituídos por unidades esféricas com tamanho de 2,5 a 7,6nm.

Segundo Iler (1979) a condensação da sílica em meio ácido, pH menor do que 2, resulta na formação de polímero de sílica com baixa ramificação devido à baixa velocidade de condensação da sílica. O aumento da velocidade de condensação da sílica com o aumento do pH de obtenção leva à formação de cadeias mais ramificadas. Neste trabalho, o gel de sílica obtido em pH 9 possui cadeias mais ramificadas do que o gel obtido em pH 4. Estas cadeias de polímero mais ramificadas em pH 9 levam ao aumento da densificação do nanogel e/ou provocam o

colapso dos mesmos, resultando em nanogel esférico. A forma esférica é resultante da minimização da energia de superfície. Bailey e Mercartney (1992), estudando géis de sílica obtidos a partir de TEOS por "Cryo"-TEM, observaram que os monômeros hidrolisados reagem para formar polímeros de microgel (cadeia polimérica), os quais colapsam quando atingem um certo tamanho e grau de ramificação grande.

Os géis de sílica contendo crômio, Figuras 11 e 12, obtidos em pH 4 e 9, são formados por nanogéis ramificados com tamanho primário aproximado de 2,5 e 11 nm, respectivamente. No gel obtido em pH 4 observa-se ainda a presença de nanogéis esféricos com tamanho de 3,8 a 7,6 nm, enquanto no gel obtido em pH 9 verifica-se a existência de nanogéis esféricos com tamanho de 18 a 72 nm, formados no interior dos nanogéis ramificados. A presença de íons crômio(III) na preparação do gel em pH 4 inibe a condensação do sistema, reduz a velocidade de reação e resulta na formação de nanogéis menores. A forma de nanogéis esferoidais pequenos é devida à velocidade mais lenta e à formação de cadeias menos ramificadas, resultando em estruturas com energia de superfície menor e induzindo a forma esférica. A rápida condensação do sistema sílica:crômio obtida em pH 9 leva à formação de nanogéis maiores com cadeias de polímero mais ramificadas. Justifica-se também que o hidróxido de crômio(III) hidratado formado em pH 9 ($K_{ps} = 5{,}01 \times 10^{-31}$) inibe a condensação do sistema, porque neste valor de pH observa-se o início do calapso dos nanogéis ramificados, enquanto que no gel de sílica pura o colapso ocorre com maior intensidade.

Na Figura 13 observa-se que o gel de sílica contendo crômio obtido em pH igual a 4, ajustado após a mistura das soluções de vidro-líquido e de nitrato de crômio, é formado por nanogéis esféricos com tamanho variando de 11 a 140 nm. Nota-se ainda que os nanogéis estão interconectados por pescoços. Neste caso, a inexistência de excesso de íons crômio(III) solúvel no meio resulta na formação de espécies condensadas, entre elas o hidróxido de crômio(III) hidratado. Portanto, os íons crômio(III) são lentamente liberados para a solução e determinam assim o controle da formação do gel de sílica. A interconexão dos nanogéis e a formação de nanogéis maiores são devidas ao envelhecimento de Ostwald ou "coarsening". Isto é resultado da dissolução dos nanogéis menores e menos estáveis e reprecipitação que transforma simultaneamente em nanogéis maiores e mais estáveis. A razão do

envelhecimento de Ostwald é influenciada pela solubilidade, temperatura, pH, concentração de íons e natureza do solvente.

O gel obtido pelo mesmo método e envelhecido por 22 meses, Figura 14, possui dimensões que variam de 75 nm (lado menor) a 730 nm (lado maior). O envelhecimento de Ostwald, sinérese e polimerização conduzem à formação de microgel mais denso e maior.

É interessante mencionar que todos os géis adquiriram consistência de gel instantaneamente, exceto o de sílica:crômio obtido em pH 4 (método do ajuste de pH seguido da mistura das soluções), o qual demorou 15 min para adquirir esta consistência. Estes géis vibram quando submetidos à choque mecânico, sendo os mais vibrantes os de sílica:crômio obtidos em pH 4, em ambos os métodos.

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis dos géis de sílica contendo crômio estão representados na Figura 15. Três bandas estão presentes: duas delas na região do visível e uma na região do ultravioleta. A cor azul é observada no gel de sílica contendo crômio obtido em pH 4 (método do ajuste de pH seguido da mistura das soluções), enquanto a cor verde azulada é observada para o gel obtido em pH 4, ajustado após a mistura das soluções. A cor verde é característica para a amostra preparada em pH 9. Os géis de sílica são brancos e opacos e independem do valor de pH. Os géis de sílica:crômio obtidos em pH 4 são transparentes enquanto os demais géis de sílica possuem baixa transparência.

As duas bandas de absorção que ocorrem na região do visível são atribuídas às transições $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ e $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$, Figura 16. Gel de sílica contendo crômio obtido em pH 4 apresenta bandas de absorção em 582 e 411 nm, típicos de $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, de cor azul. As bandas de absorção do gel de sílica contendo crômio obtido em pH 4, ajustado após a mistura das soluções de vidro-líquido e de nitrato de crômio, apresentam-se ligeiramente deslocadas para energia menor (589 e 417 nm). Este deslocamento é atribuído à formação de aquacomplexos de crômio(III) polimérico, $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$ de cor azul esverdeado. Esta atribuição foi feita de acordo Spiccia e colaboradores (1987). No entanto, o gel obtido em pH 9 apresenta bandas de absorção deslocadas para energia menor (598 e 419 nm). Este deslocamento é atribuído à formação do hidróxido de crômio(III), cor verde, formado na região de pH alto. Estas atribuições foram feitas de acordo com Lever (1984).

A banda intensa na região de 280 nm é atribuída a transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $O \rightarrow Cr$. Em adição, a banda que ocorre na região de menor energia do ultravioleta é atribuída à transição d-d $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ do crômio, Figura 16. Estas atribuições foram feitas também de acordo com Lever (1984).

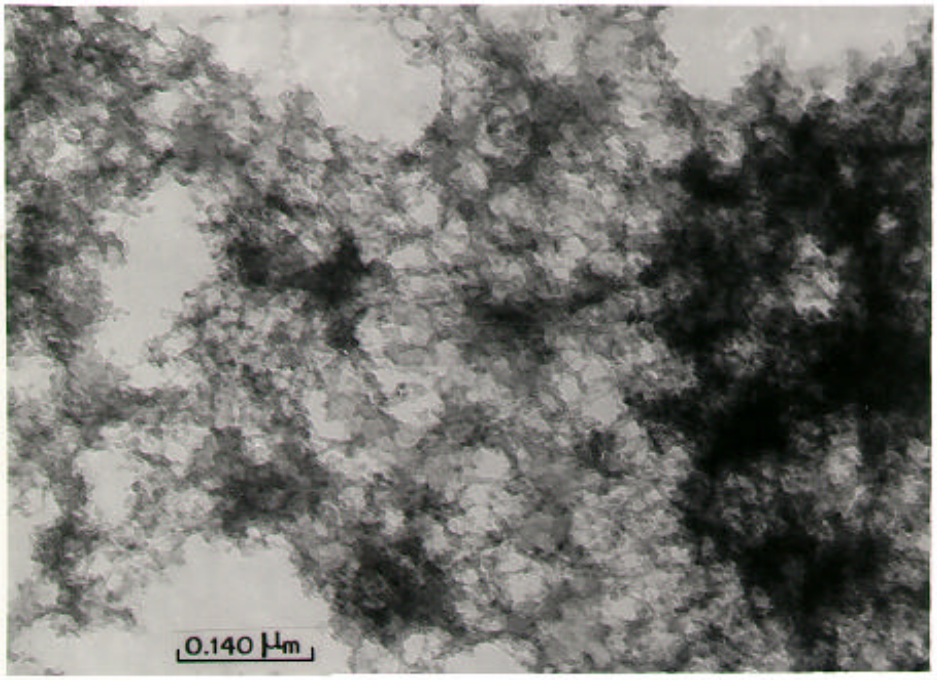


Figura 8. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica obtido em pH 4.

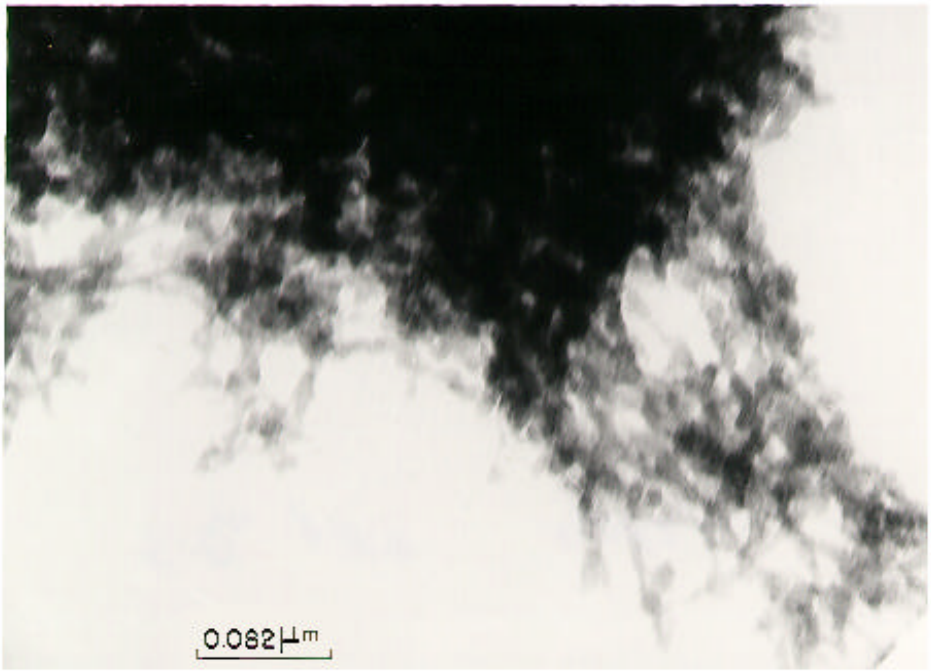


Figura 9. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica obtido em pH 9.

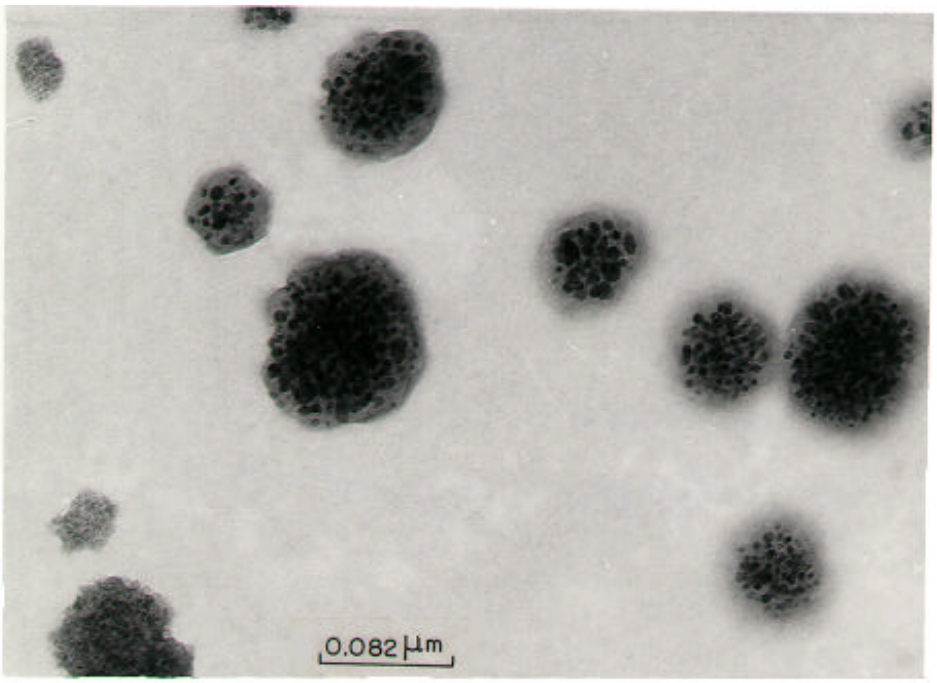


Figura 10. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica obtido em pH 9.

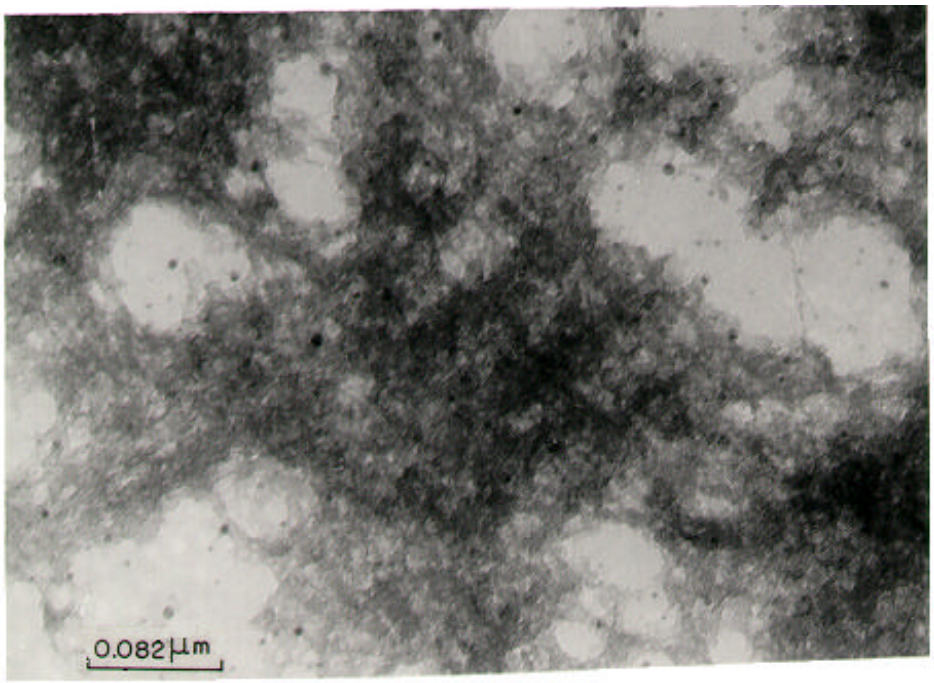


Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica contendo crômio obtido em pH 4.

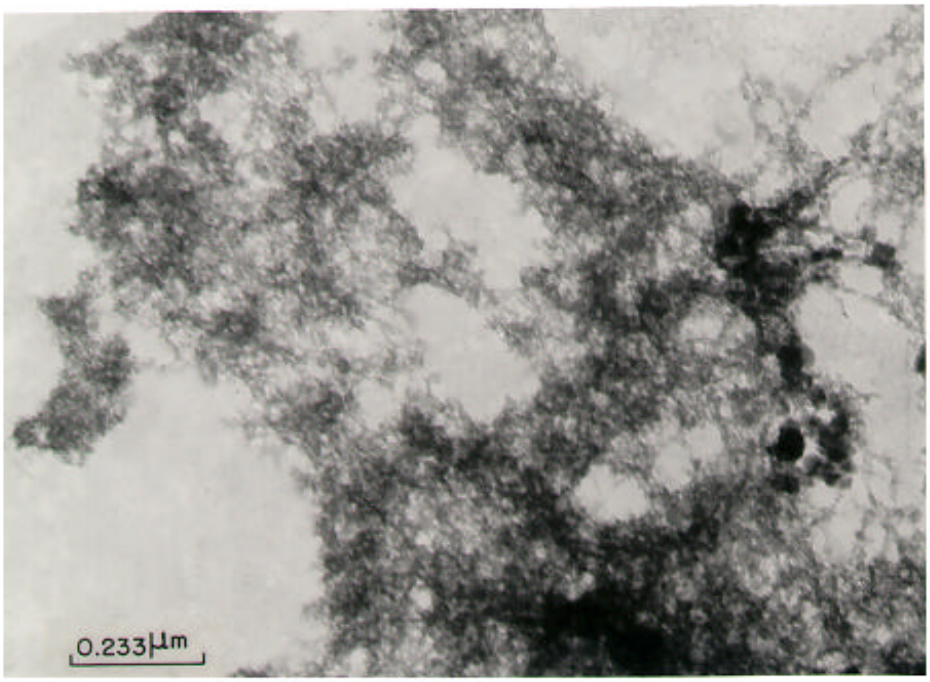


Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica contendo crômio obtido em pH 9.

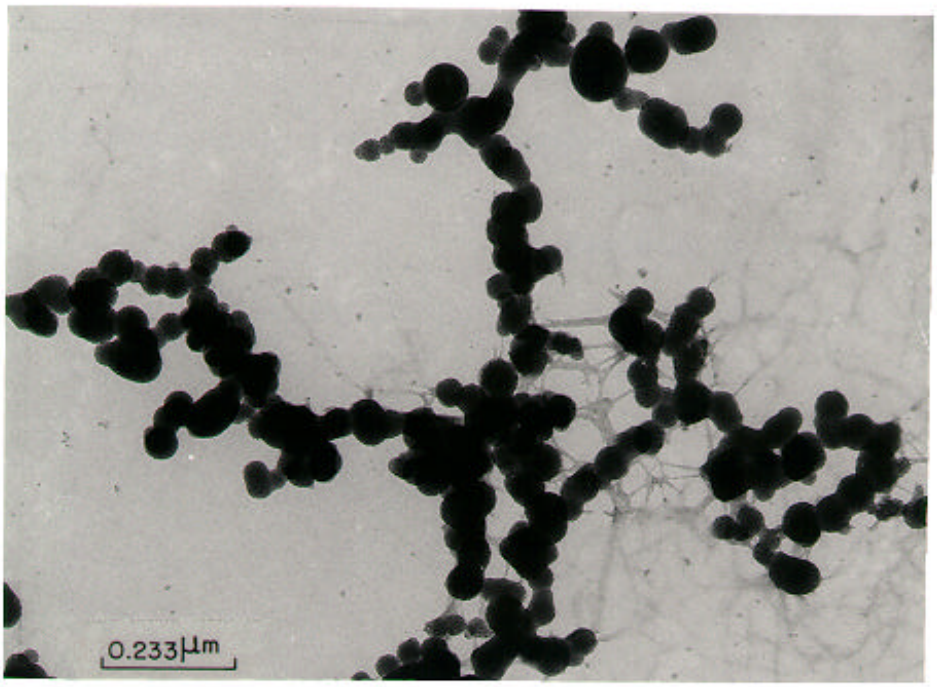


Figura 13. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica contendo crômio obtido em pH 4 ajustado após a mistura das soluções de vidro-líquido e de nitrato de crômio.

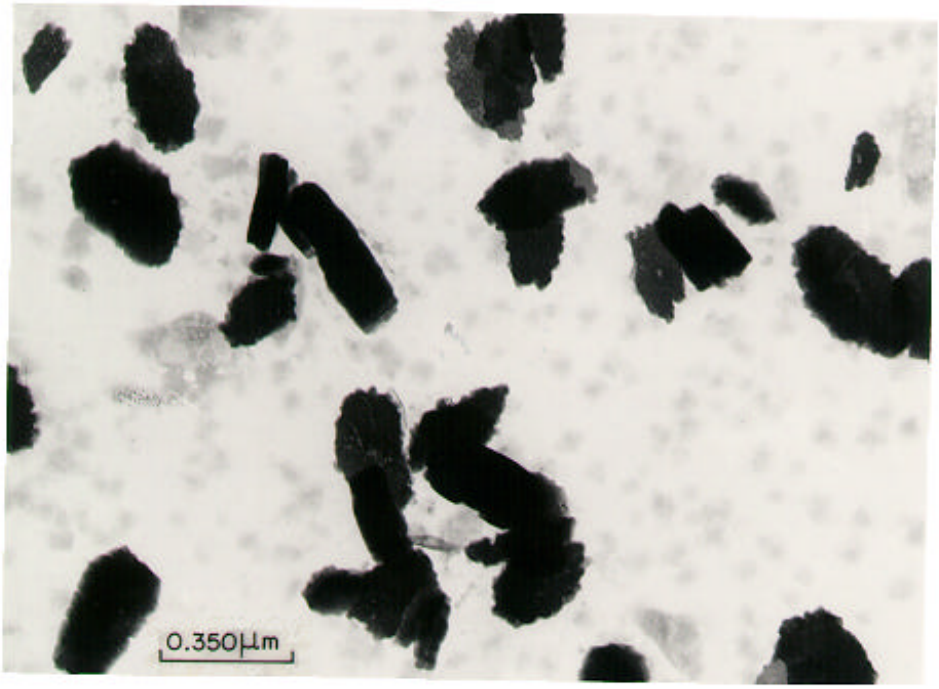


Figura 14. Microscopia eletrônica de transmissão do gel de sílica contendo crômio obtido em pH 4 ajustado após a mistura das soluções de vidro-líquido e de nitrato de crômio e envelhecido por 22 meses.

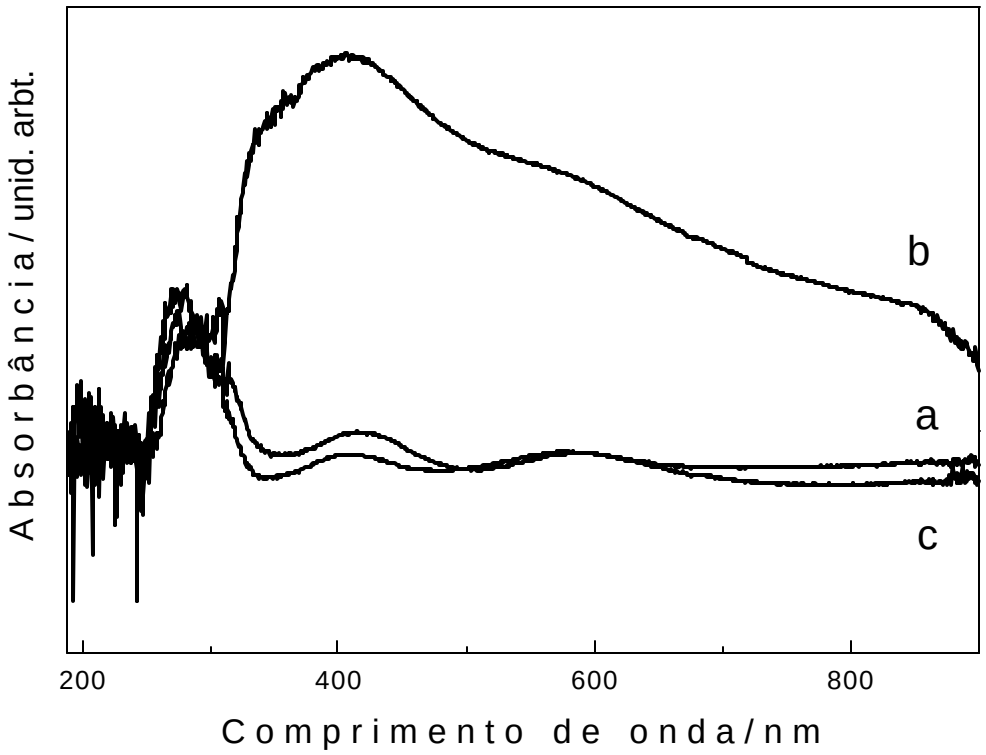


Figura 15. Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta visível dos géis de sílica contendo crômio obtidos em diferentes valores de pH: a) 4, b) 9, c) 4 após a mistura das soluções de vidro-líquido e de nitrato de crômio. Referência: géis de sílica obtidos nas mesmas condições.

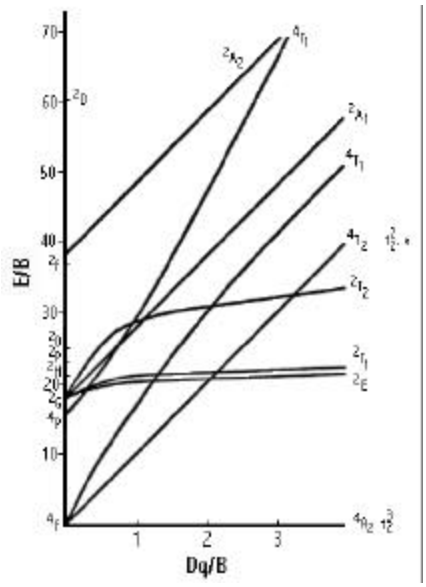


Figura 16. Diagrama de Tanabe e Sugano. Figura adaptada de Lever (1984).

A.IV.3. GÉIS LIOFILIZADOS DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO

O processo de secagem do gel úmido envolve dois estágios: (1) o primeiro estágio é chamado de período de taxa constante (CRP) ("constant rate period"), porque a taxa de evaporação do solvente por unidade de área da superfície que está sendo seca independe do tempo; (2) o segundo estágio caracteriza-se pelo término do processo de encolhimento. A pressão de vapor do líquido (p_v) exerce uma forte influência no primeiro estágio da secagem, e está relacionada com a pressão capilar pela equação de Gibbs-Thompson (ou Kelvin) (Scherer, 1989),

$$p_v = p_o \exp\left(\frac{V_m P_c}{R_g T}\right) = p_o\left(\frac{V_m kg_{lv}}{R_g T}\right),$$

onde p_o é a pressão de vapor sobre uma superfície líquida plana; V_m é o volume molar do líquido; R_g é a constante universal dos gases; T é a temperatura; P_c é a pressão capilar em um material poroso não saturado; κ é a curvatura da interface líquido/vapor; e γ_{lv} é a energia interfacial líquido/vapor. Como a pressão de vapor é reduzida sobre uma superfície côncava, os valores de P_c e κ são negativos.

No início do processo de secagem, Figura 17, a pressão capilar é baixa, formando um menisco com raio de curvatura maior do que o raio do poro. Como no processo de secagem a rede do gel torna-se mais rígida devido às novas ligações que ocorrem entre as cadeias do polímero e à diminuição da porosidade total do gel, a tensão correspondente no líquido aumenta. Uma vez que o raio do menisco torna-se igual ao raio dos poros no gel (assumindo, temporariamente, que os poros possuem tamanho uniforme), o líquido exerce diferença de pressão máxima. Durante a saída do líquido dos poros ocorre o encolhimento da rede do gel e o encolhimento pode continuar ocorrendo até que o poro colapse completamente ($r \rightarrow 0$) (Scherer, 1989).

O processo de liofilização dos géis retira apenas parte da água que os formam, resultando em fragmentos de gel hidratado com tamanho e morfologia irregulares. A estabilização destes fragmentos é devida à interação de moléculas de água com os grupos silanóis das cadeias dos polímeros de sílica e de crômio e/ou sistema sílica:crômio.

Nas Figuras 18-27 estão apresentadas as micrografias de SEM dos géis de sílica e de sílica contendo crômio obtidos em pH 10 e suspensos em diferentes

solventes ou misturas destes. Pelas imagens observa-se que a morfologia dos fragmentos dos géis dependem do tipo de solvente usado na preparação das suspensões. Os tamanhos dos fragmentos dos géis, Figuras 18-21, são 25 a 190 μm, 18 a 110 μm, 1 a 5 μm e 0,2 a 1,5 μm, suspensos nos seguintes solventes: água, etanol, isopropanol e propanona, respectivamente. A morfologia dos fragmentos dos géis suspensos em água ou etanol é irregular, porém as arestas dos fragmentos dos géis suspensos em etanol são arredondadas. No entanto, a morfologia dos fragmentos dos géis suspensos em isopropanol ou propanona é aproximadamente esférica. Além disso, no gel suspenso em isopropanol ocorre floculação dos fragmentos e formação de uma rede tridimensional.

Os solventes água, etanol, isopropanol e propanona utilizados para fazer a suspensão dos pós liofilizados são polares e apresentam interações diferentes com os grupos silanóis do gel e a porosidade da rede. Estas interações devem estar associadas com a pressão de vapor e com a tensão de superfície do solvente. O efeito de encolhimento de gel e a solubilização da superfície aumentam na seguinte ordem: água < etanol < isopropanol < propanona. Esta seqüência é mais ou menos concordante com a diminuição do ponto de ebulição dos solventes: água > isopropanol > etanol > propanona, Tabela I. Espera-se aumento no efeito de envelhecimento de Ostwald na seguinte seqüência: isopropanol < etanol < propanona < água, devido ao aumento da solubilidade entre superfícies com diferentes raios de curvatura, segundo a equação a seguir:

$$s = s_o \exp\left(\frac{2g_{sl}V_m}{RTr}\right),$$

onde s_o é a solubilidade de uma superfície plana; γ_{sl} é a energia interfacial sólido/líquido; e V_m é o volume molar do sólido.

O uso do solvente água deve estar favorecendo a dissolução dos fragmentos de gel menores e reprecipitação em fragmentos maiores (envelhecimento de Ostwald) devido à eliminação da textura porosa dos fragmentos de gel.

O encolhimento e a mudança na forma do fragmento de gel quando se usa solventes polares orgânicos (etanol, isopropanol e propanona) se deve principalmente ao fenômeno de secagem, por forças capilares, e à solubilização da superfície do gel. O pequeno encolhimento e arredondamento da superfície dos fragmentos de gel quando se usa etanol se deve ao valor intermediário do ponto de ebulição. No

entanto, a aglomeração dos fragmentos de gel provocada pela cadeia carbônica maior do isopropanol deve resultar numa evaporação rápida do solvente dos poros. Como o raio de curvatura do menisco do solvente é pequeno devido à pressão capilar alta do isopropanol (tensão superficial baixa), resulta na formação de fragmentos esféricos de gel. A propanona, devido ao seu ponto de ebulição muito baixo e à sua pressão capilar alta (tensão superficial baixa) evapora mais rapidamente. Esta evaporação drástica do solvente provoca o colapso do fragmento de gel.

Os géis suspensos nas misturas de solventes água:etanol, água:isopropanol, etanol:propanona, isopropanol:propanona, isopropanol:querosene e propanona:querosene das Figuras 22-27 possuem tamanho de fragmentos de gel de 6,5 a 100 μm, 17 a 140 μm, 1 a 90 μm, 6,5 a 90μm, 0,7 a 7μm e 0,5 a 24 μm, respectivamente. A forma dos fragmentos dos géis é irregular. Quando se usa misturas de etanol:propanona ou isopropanol:propanona ocorre arredondamento das arestas dos fragmentos, mas quando a suspensão é preparada com isopropanol:querosene ou propanona:querosene observa-se floculação dos fragmentos de gel.

As misturas água:etanol ou água:isopropanol, na preparação da suspensão, não evaporam rapidamente nos poros dos fragmentos do gel e nem apresentam o efeito de envelhecimento de Ostwald. Portanto, estas misturas (água:etanol e água:isopropanol) podem ser empregadas na preparação de suspensão de géis liofilizados, pois não alteram a forma e nem o tamanho dos fragmentos. E as misturas etanol:propanona, isopropanol:propanona, etanol:querosene e isopropanol:querosene não são recomendadas para serem utilizadas na preparação de suspensão de géis liofilizados, pois estas misturas provocam a aglomeração dos mesmos. A mistura de etanol:propanona provoca coalescência dos fragmentos de gel.

Na Figura 28 está representada a micrografia eletrônica de varredura do gel de sílica obtido em pH 10 e suspenso em propanona. O tamanho de fragmento é de 1 a 9 μm e a forma é aproximadamente esférica. Deve-se enfatizar que a alteração morfológica está relacionada com o efeito de sinérese e envelhecimento de Ostwald do fragmento de gel, enquanto as espécies de crômio não predominam na morfologia.

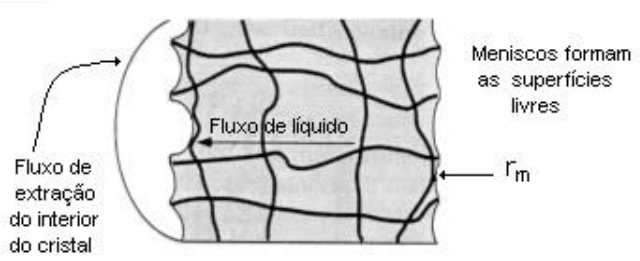


Figura 17. A formação de camada de cristal é acompanhada pela formação de meniscos de líquido/vapor nas superfícies livres do gel (as linhas escuras representam as margens da fase sólida). Figura adaptada de Scherer (1993).

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em água.

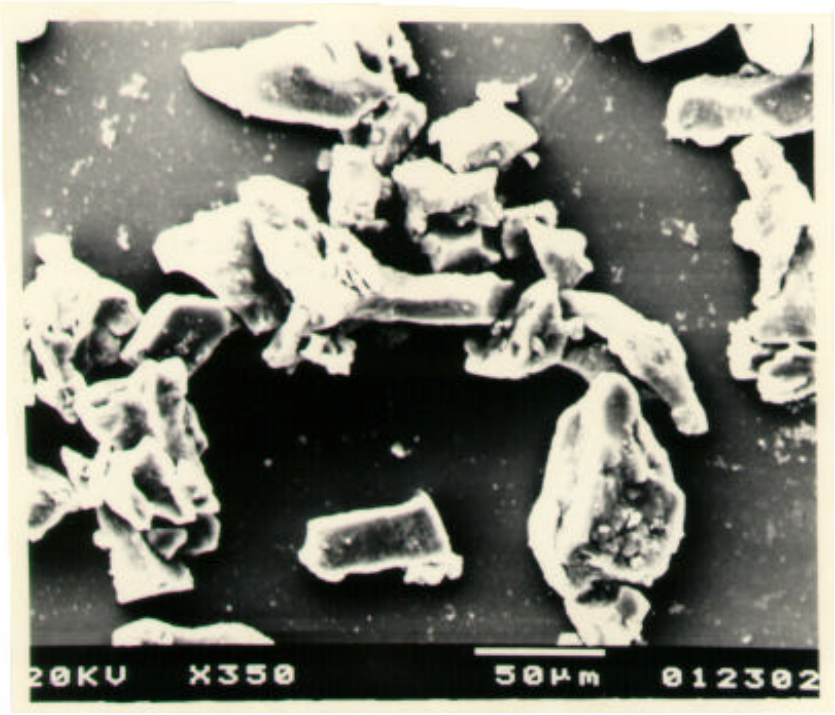


Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em etanol.

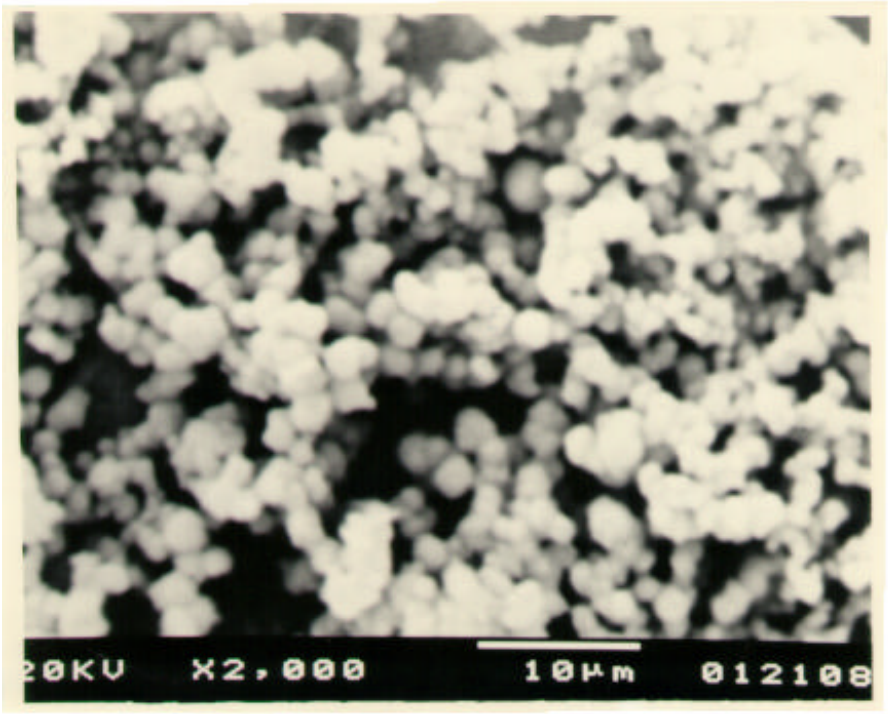


Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em isopropanol.

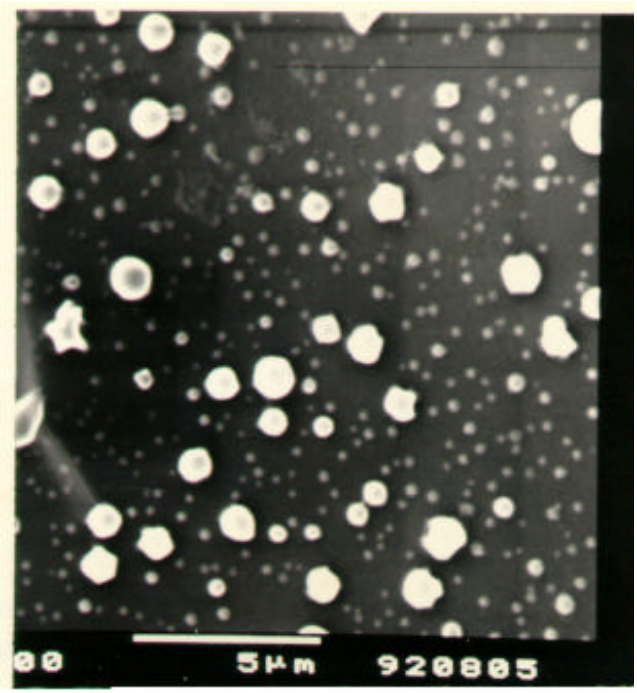


Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em propanona.

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em água/etanol.

Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em água/isopropanol.

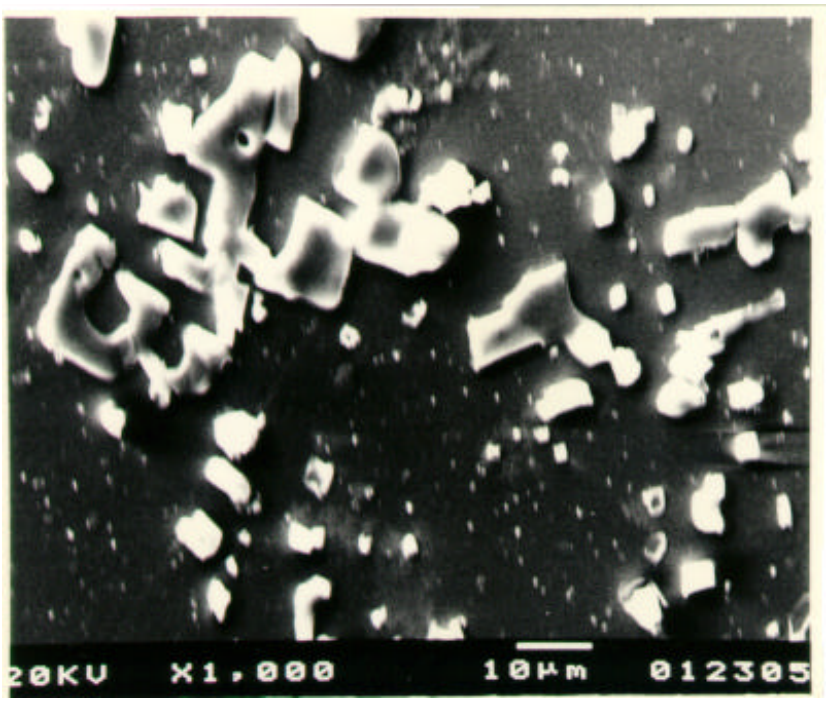


Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em etanol/propanona.

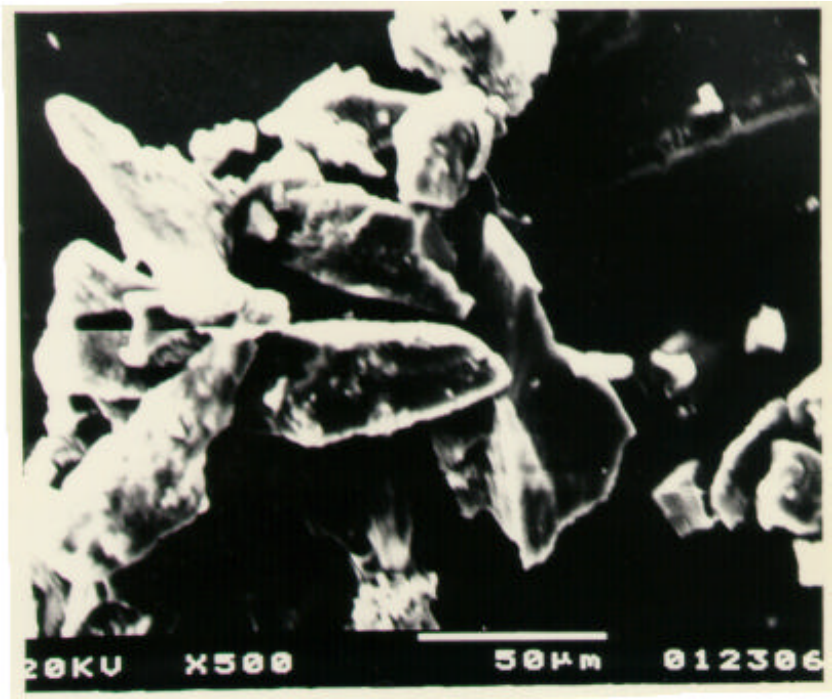


Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em isopropanol/propanona.

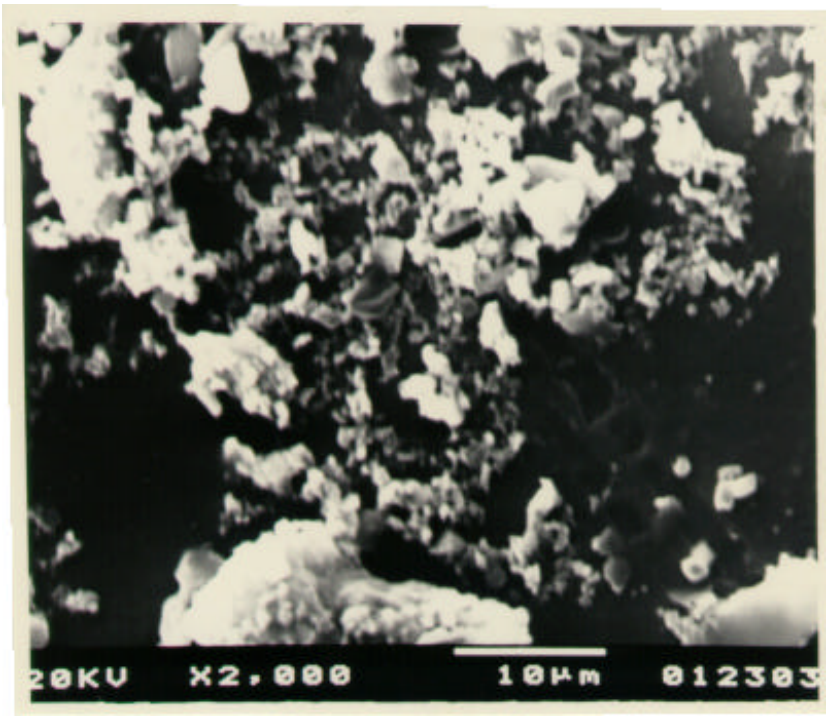


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em etanol/querosene.

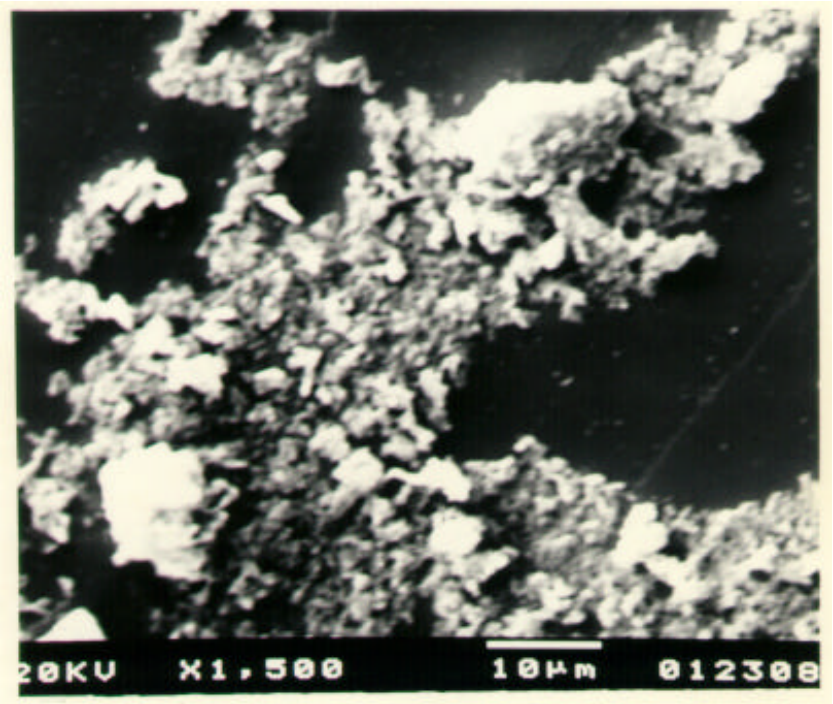


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica contendo crômio obtido em pH 10 e suspenso em isopropanol/querosene.

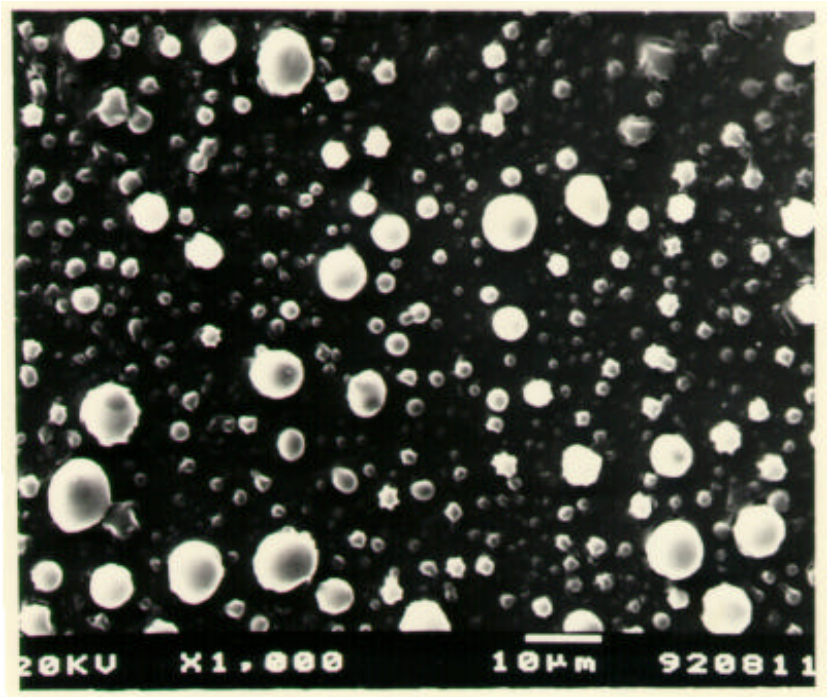


Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura do gel liofilizado de sílica obtido em pH 10 e suspenso em propanona.

Tabela I. Ponto de ebulição, constante dielétrica e tensão superficial

solvente	ponto de ebulição/ ^{o}C	constante dielétrica (ε) a 25^{o}C	tensão superficial a 20^{o}C
água	100	78,54	73,05
etanol	78,3	24,30	24,05
isopropanol	82,3	18,3	22,75
propanona	56,1	20,7	23,70

Lide, 1991.

A.IV. CONCLUSÃO

Concluímos que a morfologia dos géis de sílica e de sílica contendo crômio é dependente do valor de pH e da ordem de ajuste do mesmo. Este efeito é devido à natureza das formas poliméricas do crômio presentes na solução. A morfologia dos géis liofilizados de sílica e de sílica contendo crômio é moldada pelo tratamento posterior com diferentes solventes. Este efeito é devido ao poder desidratante e afinidade do solvente pelo gel liofilizado.

A.V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01- BAES, C.F., MESMER, R.E. The hydrolysis of cations. New-York:Wiley, 1976.

02- BAILEY, J.K. MERCARTNEY, M.L. Formation of colloidal silica particles from alkoxides. Colloids and Interface, v. 63, p. 151-161, 1992.

03- BOGUSH, G.H., ZUKOSKI, C.F. Studies on the formation of monodisperse silica powders. In: MACKENZIE, J.D., ULRICH, D.R. Ultrastructure processing of advanced ceramics. New York:John Wiley & Sons, 1988. cap. 35, p. 477-486.

04- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol→gel→glass: I. Gelation and gel structure. J. Non-Cryst. Solids. v. 70, n. 3, p. 301-322, 1985.

05- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel science. New York:Academic Press, 1990.

06- BUCKEY, A.M.; GREENBLATT, M. J. A comparison of the microstructural properties of silica aerogels and xerogels. J. Chem. Educ. v. 71, n. 7, p. 599-602, 1994.

07- BUNCE, E.H., FINCH, L.S. Chromic oxide jellies. J. Phys. Chem. v. 17, p. 769-779, 1913.

08- CHARLES, H., BYERS, C.H., MICHAEL, T., HARRIS, M.T. A dynamic laser-light-scattering study of solvent effects in silica synthesis by alkoxide hydrolysis. In: MACKENZIE J.D., ULRICH, D.R. Ultrastructure processing of ceramics. New York:Wiley, 1988. cap. 66, p. 843-863.

09- FLORY, P.J. Molecular weight distributions in nonlinear polymers and the theory of gelation. In: ____. Principles of polymer chemistry. Ithaca:Cornell University Press, 1969. cap. 09, p. 347.

10- GLASSER, L.S.D., Sodium silicates. Chem. Britain, v. 18, p. 33-39, 1982.

11- HARRIS, M.T., BRUNSON, R.R. AND BYERS, C.H. The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions. J. Non-Cryst. Solids. v. 121, n. 1-3, p. 397-403, 1990.

12- HENCH, L.L., VASCONCELOS, W. Gel-silica science. Annu. Rev. Mater. Sci., v. 20, p. 269-298, 1990.

13- HENCH, L.L., WEST, J.K. The sol-gel process. Chem. Rev., v. 90, p. 33-72,1990.

14- HENRY, M., JOLIVET, J.P., LIVAGE, J. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. Struct. Bonding, p. 153-206, 1992.

15- ILER, R.K. The chemistry of silica. New York:Wiley, 1979.

16- IRWIN, A.D. HOLMGREN, J.S., JONAS, J. Solid-state ^{29}Si NMR study of polycondensation during heat treatment of solid-gel-derived silicas. Mater. Lett., v. 6, n. 1-2, p. 25-30, 1987.

17- KLOPMAN, G. Physical and inorganic chemistry. J. Am. Chem. Soc., v. 86, p. 1463-1469, 1964.

18- LaMER, V.K., DINEGAR, R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. J. Am. Chem. Soc., v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.

19- LASWICK, J.A., PLANE, R.A. Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions. J. Am. Chem. Soc., v. 81, p. 3564-3567, 1959.

20- LEVER, A.B.P., Inorganic eletronic spectroscopy, 2. ed. New York:Elsevier, 1984.

21- LIDE, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Boca Raton:Press, 1991.

22- LIVAGE, J., HENRY, M, SANCHEZ, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progr. Solid State Chem., v. 18, n. 4, p. 259-342, 1988.

23- MARTINES, M.A.U., Obtenção de sílica. Efeito de crômio, de temperatura e de ultra-som. Dissertação de Mestrado. Araraquara, Instituto de Química de Araraquara - UNESP, 1993, p. 114.

24- NAGEL Jr, C.F. Hydrous chromic oxide. J. Phys. Chem., v. 19, p. 331-337, 1914.

24- PARR, R.G., DONNELLY, R.A., LEVY, M., PA;KE, W.E., Electronegativity: the density functional viewpoint. J. Chem. Phys., v. 15, p. 3801-3807, 1978.

25- PARR, R.G.,PEARSON, R.G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. J. Am. Chem. Soc., v. 105, p. 7512-7516, 1983.

26- SACKS. M.D., SHEU, R.S. Rheological characterization during the sol-gel transition. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. Science of ceramic chemical processing. New York:Wiley, 1986. cap. 10, p. 100-107.

27- SCHERER, G.W. Drying of gels. In: AEGERTER, M.A., JAFELICCI JR., M., SOUZA, D.S., ZANOTO, E.D. Sol gel science and technology. Singapore:World Scientific, 1989. p. 153-255.

28- SCHERER, W.G., Freezing gels. Journal of Non-Crystalline Solids. v. 155, p. 1-25, 1993.

29- SPICCIA, L., MARTY, W. The fate of “active” chromium hydroxide, $Cr(OH)_3.3H_2O$, in aqueous suspension. Study of the chemical charges involved in its aging. Inorg. Chem., v. 25, p. 266-271, 1986.

30- SPICCIA, L., STOECKLI-EVANS, H., MARTY, W., GIOVANOLI, R. A new “active” chromium(III) hydroxide: $Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(OH)_4(OH_2)_4.2H_2O$. Characterization and use in the preparation of salts of the $(H_2O)_4Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(OH_2)_4^{4+}$ ion. Crystal structure of $[(H_2O)_4Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(OH_2)_4][(H_3C)_3C_6H_2SO_3]_4.4H_2O$. Inorg. Chem., v. 26, p. 474-482, 1987.

PARTE B.

OBTENÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO

B.I. INTRODUÇÃO

B.I.1. Sílica

Óxido de silício, comercialmente denominado sílica, é um dos componentes mais abundantes na crosta terrestre, sendo encontrado na forma de minerais e vidros. Existem na natureza aproximadamente doze variações polimórficas de SiO_2. Muitos dos compostos cristalinos e vidros não ocorrem naturalmente, por exemplo "keatita", e alguns provavelmente requerem traços de "impurezas", por exemplo "melanophlogita". As fases de SiO_2 que ocorrem naturalmente mais importantes são: quartzo, tridimita, cristobalita e "stishovita". A ocorrência do quartzo é a mais comum. Coesita e "stishovita" são originadas em ambientes de pressão muito alta, tal como em crateras de impacto meteórico. Tridimita e cristobalita são encontradas em algumas rochas vulcânicas e em algumas rochas metamórficas (Griffen, 1992).

Na Figura 1 está representado o diagrama de fases de SiO_2. As transições entre as formas α e β (baixa e alta, respectivamente) requerem apenas menor rotação do tetraedro de SiO_4, o padrão de ligação permanece inalterado; estas transições são rápidas. A transição de uma fase polimórfica para outra requer a reconstrução da estrutura, as ligações Si-O são rompidas e reconstruídas, esta transição é lenta e resulta na possível existência de modificações metaestáveis (Müller, 1993).

O diagrama de equilíbrio de fases (Figura 1) prevê qual fase polimórfica é a mais estável numa dada temperatura e pressão. No entanto, ele não explica a existência de uma fase cristalina fora de seu campo de estabilidade termodimânica. Por exemplo, a tridimita não é estável nas condições ambientes, no entanto pode-se observá-la em algumas rochas vulcânicas e meteóricas sobre a superfície da Terra. Pelas curvas esquemáticas de energia livre-temperatura, Figura 2, pode-se entender isto. Sob condições atmosféricas, tridimita é estável de 1470 a 867^oC, abaixo desta temperatura a forma mais estável é o quartzo devido à sua menor energia livre. Esta transição pode ocorrer, mas a energia de ativação requerida é alta. Então, à baixa temperatura a β-tridimita transforma-se em α-tridimita, passando por transformações que envolvem pouca ou nenhuma energia de ativação. A α-tridimita formada é uma fase metaestável e este comportamento é chamado de comportamento metaestável alternativo. O comportamento metaestável

alternativo requer menor energia livre do sistema do que o sistema que envolve formação de fase estável termodinamicamente (Griffen, 1992).

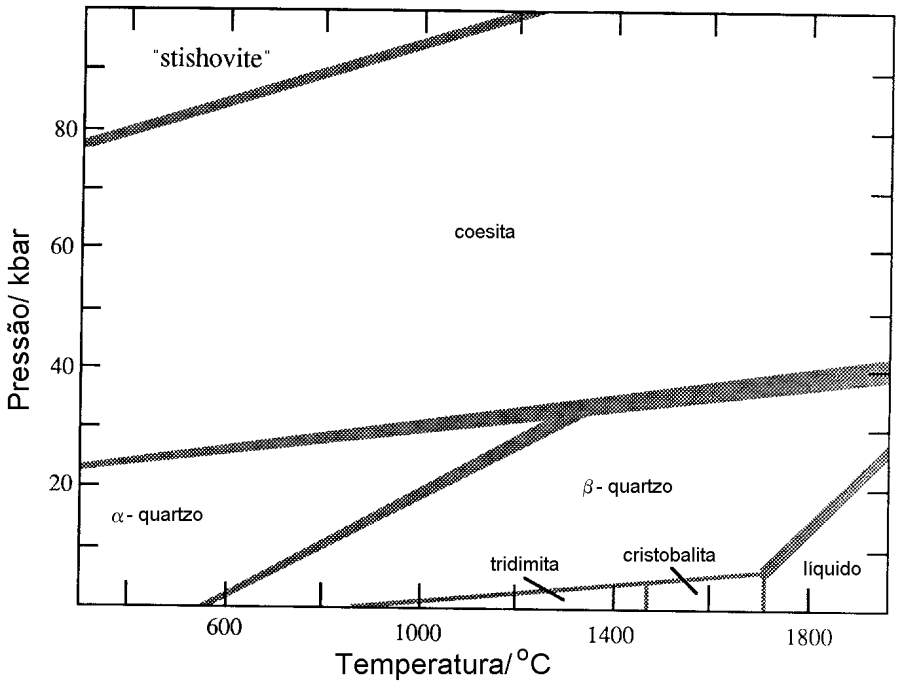


Figura 1. Diagrama de fases pressão-temperatura para SiO_2 polimórfica, adaptada de Griffen (1992).

O quartzo é a fase polimórfica estável imediatamente acima da temperatura ambiente, com duas formas pouco diferentes. O β-quartzo é estável entre 573 e 870°C e o α-quartzo é estável abaixo desta faixa de temperatura. A estrutura do β-quartzo está representada na Figura 3. Ela pode ser caracterizada como uma cadeia helicoidal dupla de tetraedros paralela ao eixo c, formando uma hélice hexagonal e uma triangular. No primeiro caso o grupo espacial é $P6_222$ e no segundo é $P6_422$. Estas duas formas são relacionadas por uma operação com plano de simetria, o eixo hexagonal (grupo espacial $P6_222$) está na direção da esquerda e o eixo triangular (grupo espacial $P6_422$) está na direção da direita. No α-quartzo (Figura 4), as cadeias helicoidais hexagonais do β-quartzo colapsam perdendo o eixo diedral para formar cadeia helicoidal trigonal com os eixos hexagonal e triangular. Com o colapso do cristal a simetria diminui, então o grupo espacial $P6_222$ muda para $P3_221$ e o grupo espacial $P6_422$ passa para $P3_121$, continuando enantiomorfo depois da transformação (Griffen, 1992). No β-quartzo as distâncias de ligação do Si-O é de 1,62 Å e do O-O são de 2,50 Å (2x), 2,67 Å (4x), e o ângulo de ligação SiÔSi é de 147°. No α-

quartzo as distâncias de ligação do Si-O são de 1,614 Å (2x), 1,605 Å (2x) e do O-O são de 2,612 Å, 2,631 Å, 2,645 Å (2x), 2,617 Å (2x), e o ângulo de ligação SiÔSi é de 143,7° (Hyde e Anderson, 1989).

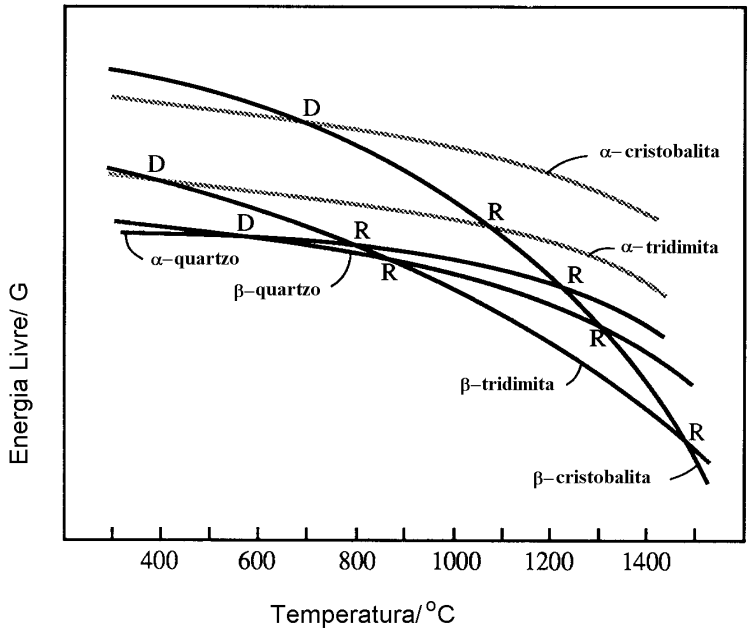


Figura 2. Representação esquemática das curvas de energia livre-temperatura para sílica polimórfica à pressão constante. As curvas em preto indicam as fases que são termodinamicamente estáveis nas condições de P e T, as curvas em cinza indicam as fases que são metaestáveis. R indica uma transformação que envolve reconstrução dos tetraedros de SiO_4^{4-}, D envolve apenas rearranjo destes tetraedros. Esta última requer muito menos energia e é mais fácil de ocorrer, levando ao comportamento metaestável alternativo e a existência de formas metaestáveis de SiO_2, adaptada de Griffen (1992).

Tridimita é outra forma do SiO_2 que é estável entre 870 e 1470°C, mas a baixa temperatura o estado metaestável pode ser mantido, tal como ocorre no mineral. A estrutura da β-tridimita consiste de um empilhamento de camadas de tetraedros, com os tetraedros de uma camada apontando alternadamente para cima e para baixo com relação ao plano da camada, Figura 5. O arranjo dos tetraedros formam um empacotamento hexagonal e o grupo espacial é $P6_3/mmc$. A estrutura α-tridimita ainda não é bem entendida, tridimita sintética e meteorítica possui fase ortorrombica, grupo espacial $C222_1$, que é relacionada com a forma β hexagonal (Griffen, 1992). Na literatura também foi relatada a fase α da tridimita terrestre com grupo espacial triclínico não convencional F1 (Konnert e Appleman, 1978).

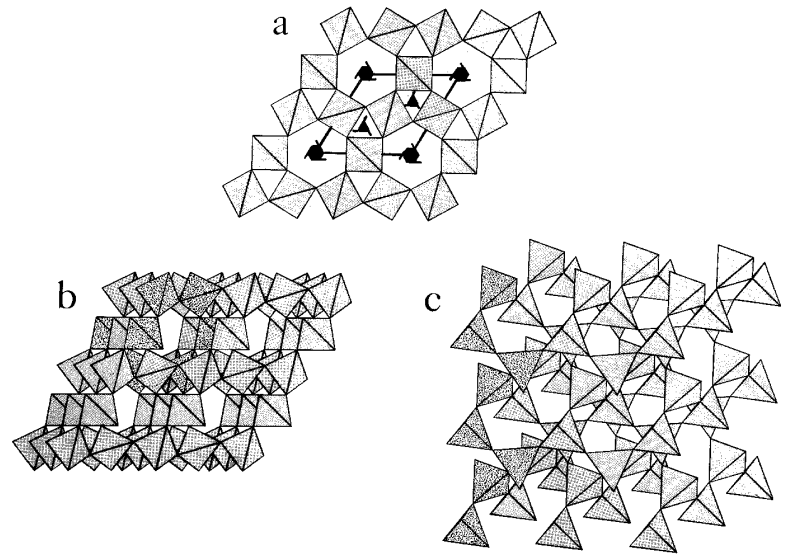


Figura 3. Estrutura do β-quartzo em projeção: (a) vista acima do eixo c, (b) vista com o eixo c um pouco inclinado para a direita, (c) vista com o eixo c próximo da vertical, adaptado de Griffen (1992).

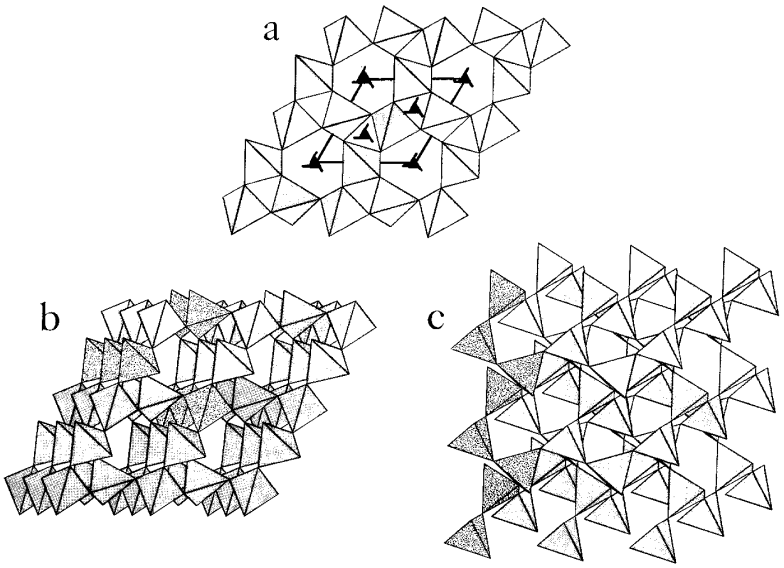


Figura 4. Estrutura cristalina do α-quartzo em projeção (a) vista acima do eixo c, (b) vista com o eixo c um pouco inclinado para a direita, (c) vista com o eixo c próximo da vertical, adaptado de Griffen (1992).

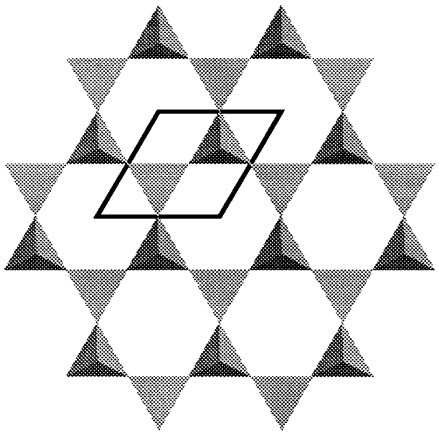


Figura 5. Camada de tetraedros da estrutura de tridimita "ideal", vista superior do eixo hexagonal. A estrutura da β-tridimita é representada por este arranjo apenas na média, adaptada de Griffen (1992).

Se as camadas da tridimita são empilhadas de maneira que a outra é girada 180° ao redor de sua normal (eixo c da β-tridimita) o arranjo resultante é a β-cristobalita, Figura 6a. Nesta configuração a seqüência do empacotamento para os átomos de oxigênio é ··· ABCABCA ···; que é igual ao arranjo de empacotamento cúbico com número grande de ânions ausentes. Como resultado a unidade de célula ideal para a β-cristobalita é isométrica (cúbica) e os planos de empacotamento estão nos planos {111}. Por analogia à estrutura hexagonal da β-tridimita, a qual a β-cristobalita é isomérica (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) apenas na média, este modelo ideal geometricamente não pode estar correto. A α-cristobalita, Figura 6b, é uma distorção de deslocamento da fase polimórfica β "ideal" e cristaliza em grupo espacial $P4_12_12$ (ou o enantiomórfico, $P4_32_12$) Griffen, 1992). Na α-cristobalita a distância de ligação Si-O é 1,61 Å e as distâncias O-O são 2,60 Å (2x), 2,62 Å, 2,63 Å (2x), 2,66 Å e o ângulo de ligação SiÔSi é 146° a temperatura ambiente e 149° a 230°C (Hyde e Anderson, 1989).

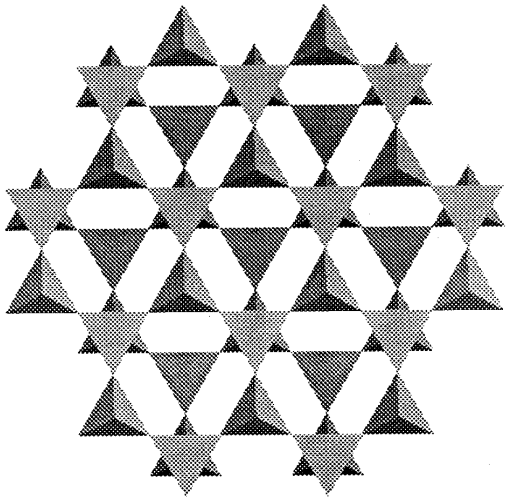


Figura 6a. Duas camadas adjacentes da estrutura da β-cristobalita "ideal" projetada na direção cristalográfica [111]. Os tetraedros da camada inferior são simetricamente idênticos aos da camada superior, adaptada de Griffin (1992).

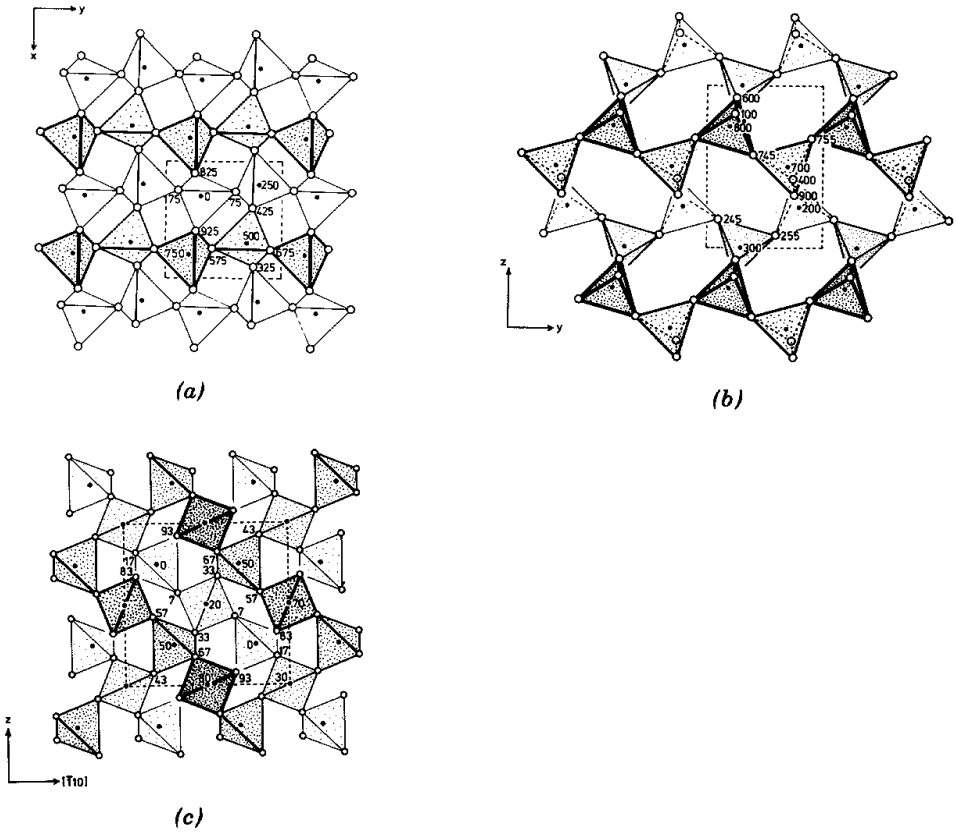


Figura 6b. Estrutura da α-cristobalita nas três projeções. Os átomos acima em unidades de (a) c/1000, (b) a/1000, (c) (a + b)/100, adaptada de Hyde e Anderson (1989).

B.I.2. Crômio

A configuração eletrônica do crômio no estado fundamental é [Ar] $3d^5\ 4s^1$, portanto semipreenchida e estável. O número de oxidação do crômio varia de (I) a (VI). O Cr^{2+} é redutor (Cr^{3+}/Cr^{2+}, E° = -0,41 V). Sendo o mais estável o estado trivalente está relacionado com a elevada energia de estabilização do campo cristalino octaédrico, proveniente de sua configuração eletrônica: [Ar] $3d^3$. Em soluções aquosas Cr(IV) e Cr(V) são instáveis apresentando as seguintes configurações eletrônicas [Ar] $3d^2$ e [Ar] $3d^1$, respectivamente. Cr^{4+}, Cr^{5+} e Cr^{6+} apresentam os seguintes potenciais padrões de redução:

$$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e \longleftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O \qquad E^o = 1{,}350V;$$

$$Cr_2O_5 + 10H^+ + e \longleftrightarrow CrO_2.5H_2O \qquad E^o = 1{,}3V;$$

$$CrO_2 + 4H^+ + e \longleftrightarrow Cr^{3+}.2H_2O \qquad E^o = 1{,}48V.$$

O crômio(VI), configuração eletrônica [Ar] $3d^0$, é fortemente oxidante, como pode ser visto pelo seu potencial padrão de redução:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longleftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^o = 1{,}232V.$$

A acidificação de solução de íons cromato, de cor amarela, produz uma solução vermelho-alaranjado de íons dicromato, nos quais duas unidades tetraédricas se ligam entre si (Greenwood e Earnshaw, 1989 e Lide, 1991).

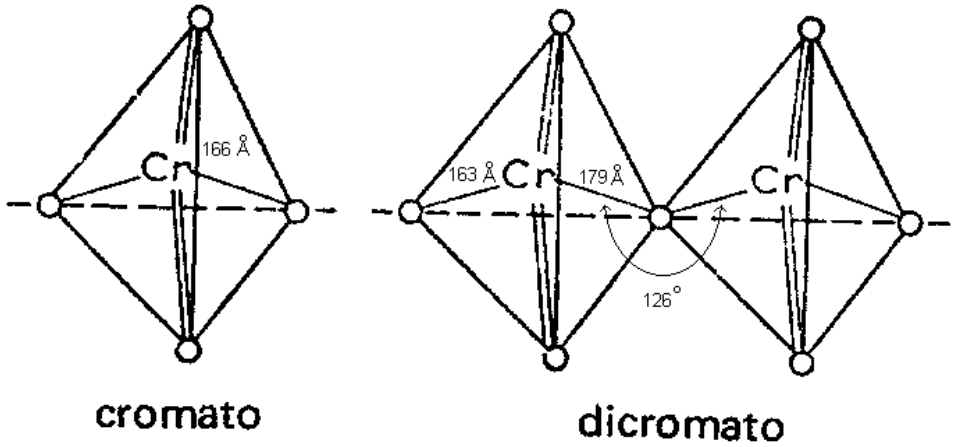


Figura 7. Estruturas dos íons cromato e dicromato.

A maioria dos complexos hexacoordenados de Cr^{3+} , configuração d^3, são octaédricos enquanto os complexos tetracoordenados de Cr^{4+} descritos na literatura, configuração d^2, são tetraédricos. O Diagrama de Orgel, Figura 8, relaciona os níveis de energia dos íons d^2, d^3, d^7 e d^8 tanto em campo octaédrico como em tetraédrico. Por exemplo, o íon d^3 em campo octaédrico apresenta o termo fundamental F desdobrado na

seguinte seqüência: T_{1g}, T_{2g}, A_{2g}, como pode ser visto no diagrama de correlação, Figura 9. Similarmente, o íon d^8 em campo octaédrico apresenta o termo fundamental F, o íon d^3 octaédrico possui configuração fundamental $(t_{2g})^3$, enquanto o íon d^8 possui configuração fundamental $(t_{2g})^6$ $(e_g)^2$. Pela multiplicidade de spin, o termo fundamental para o íon d^3 é um estado quarteto ($^4A_{2g}$), o estado tripleto ($^3A_{2g}$) é o termo fundamental para o íon d^8. Considerando-se o efeito do campo ligante tetraédrico, o orbital d degenerado desdobra-se em dois orbitais e_g de energia mais baixa e três orbitais de energia mais alta. O diagrama de níveis energia do íon d^2 em campo tetraédrico é semelhante ao do íon d^8 em campo octaédrico, Figura 10, diferenciando apenas na intensidade do desdobramento, que no campo tetraédrico é cerca de 4/9 da do campo octaédrico (Lever, 1984).

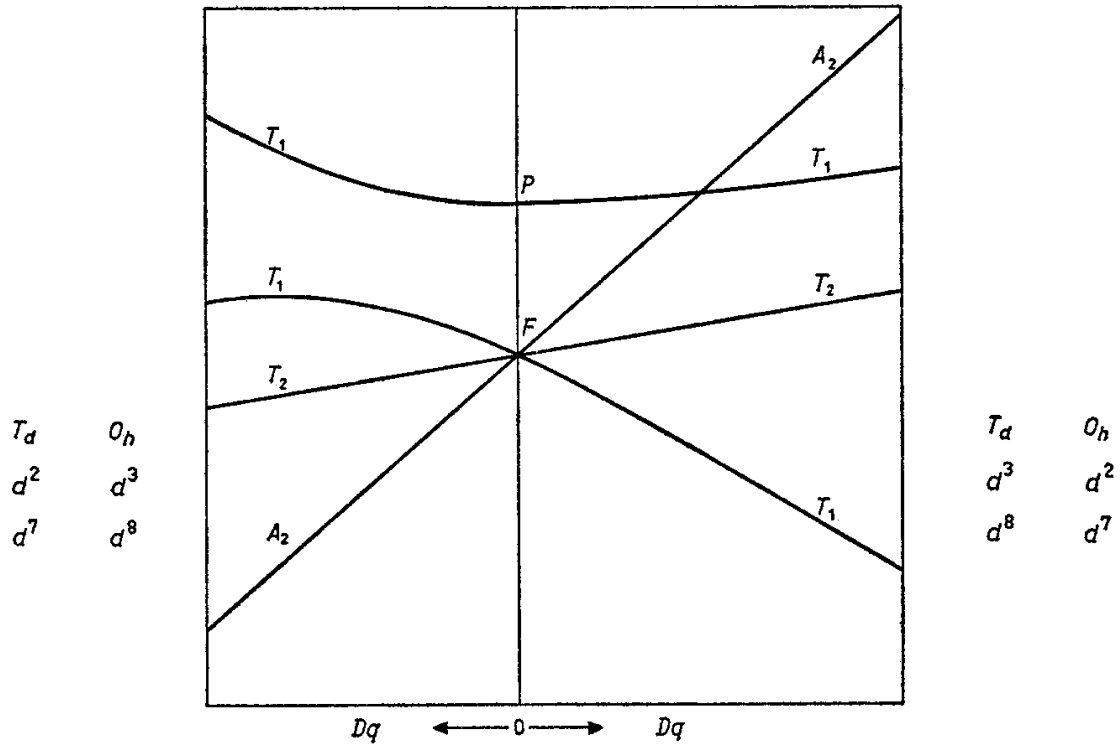


Figura 8. Diagrama de Orgel representando os níveis de energia de spin alto para os íons d^2, d^3, d^7 e d^8 tanto em campo octaédrico como tetraédrico, adaptado de Lever (1984).

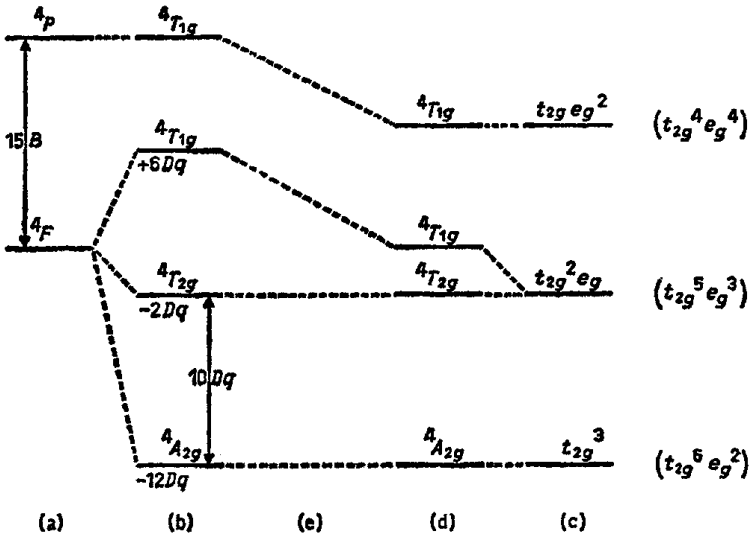


Figura 9. Diagrama de correlação para um íon d^3 em campo octaédrico. Este diagrama é adequado para o íon d^8 em campo octaédrico, substituindo as configurações eletrônicas e os estados quartetos por tripletos, adaptado de Lever (1984).

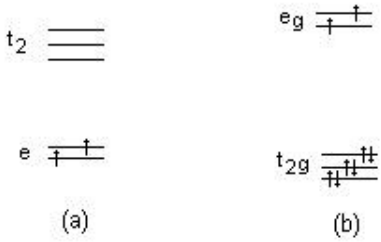


Figura 10. Configurações eletrônicas de campo forte: (a) para o íon d^2 em campo tetraédrico e (b) para o íon d^8 em campo octaédrico.

Os diagramas de correlação são simples e não consideram interações entre configurações. As equações completas incluindo interações configuracionais entre estados de simetria semelhante foram utilizadas para construção do diagrama de Tanabe-Sugano. Ele é apresentado como uma função de E/B (E é a energia de um estado e B é a repulsão intereletrônica de Racah) versus Dq/B (Dq é o parâmetro de campo cristalino). Pelo diagrama de Tanabe-Sugano para o íon d^3 octaédrico, Figura 11, pode-se prever três transições permitidas por spin para o Cr^{3+}:

$$^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F) = 10Dq;$$

$$^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(F);$$

$$^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P).$$

Como a representação de dipolo elétrico é T_{1u} (x,y,z) no grupo pontual Oh, as três transições são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico. Se por alguma interação o centro de inversão for removido a primeira transição será permitida por dipolo elétrico.

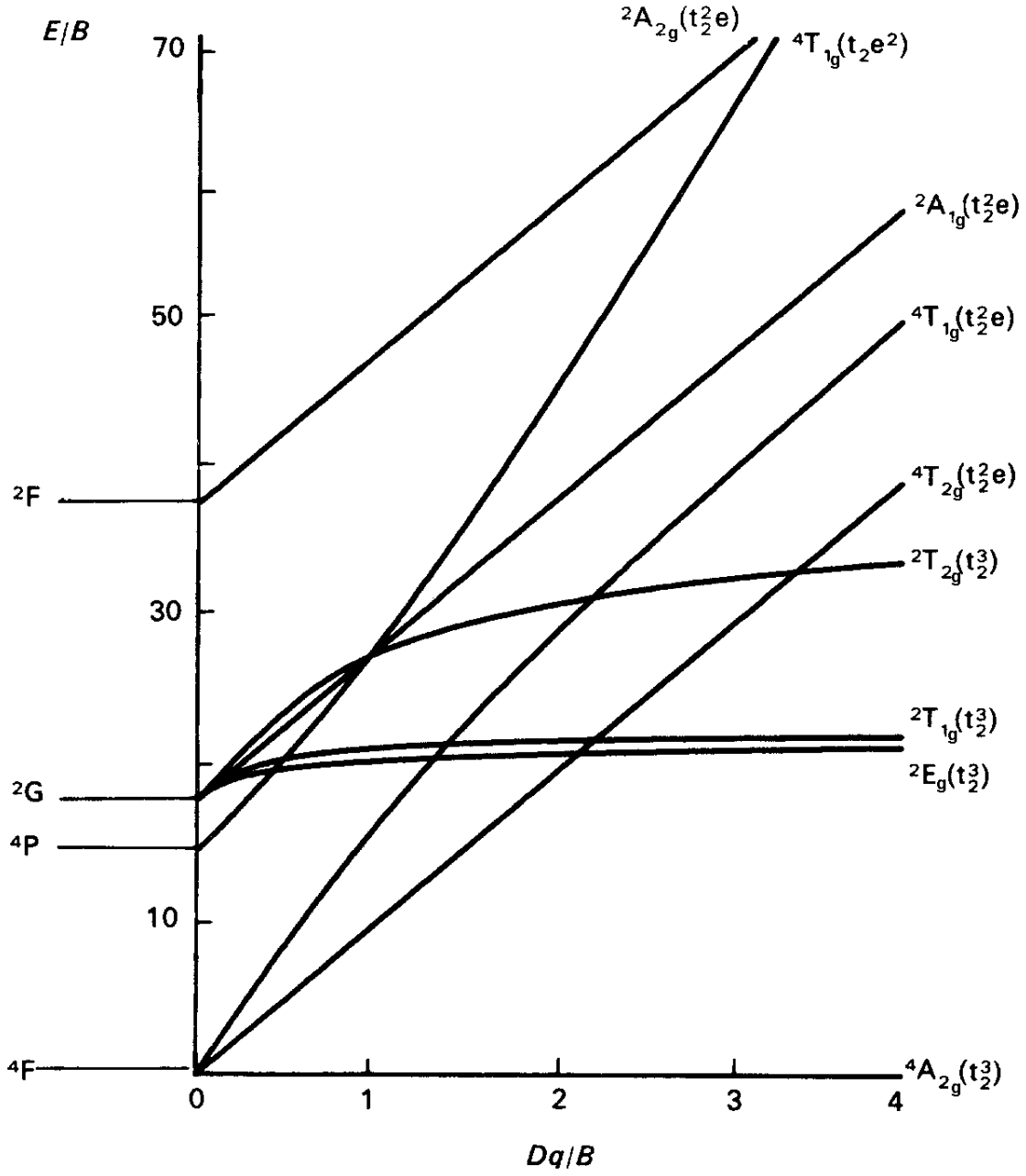


Figura 11. Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para o íon d^3 em campo octaédrico (C = 4,5B), adaptado de Henderson e Imbusch (1989).

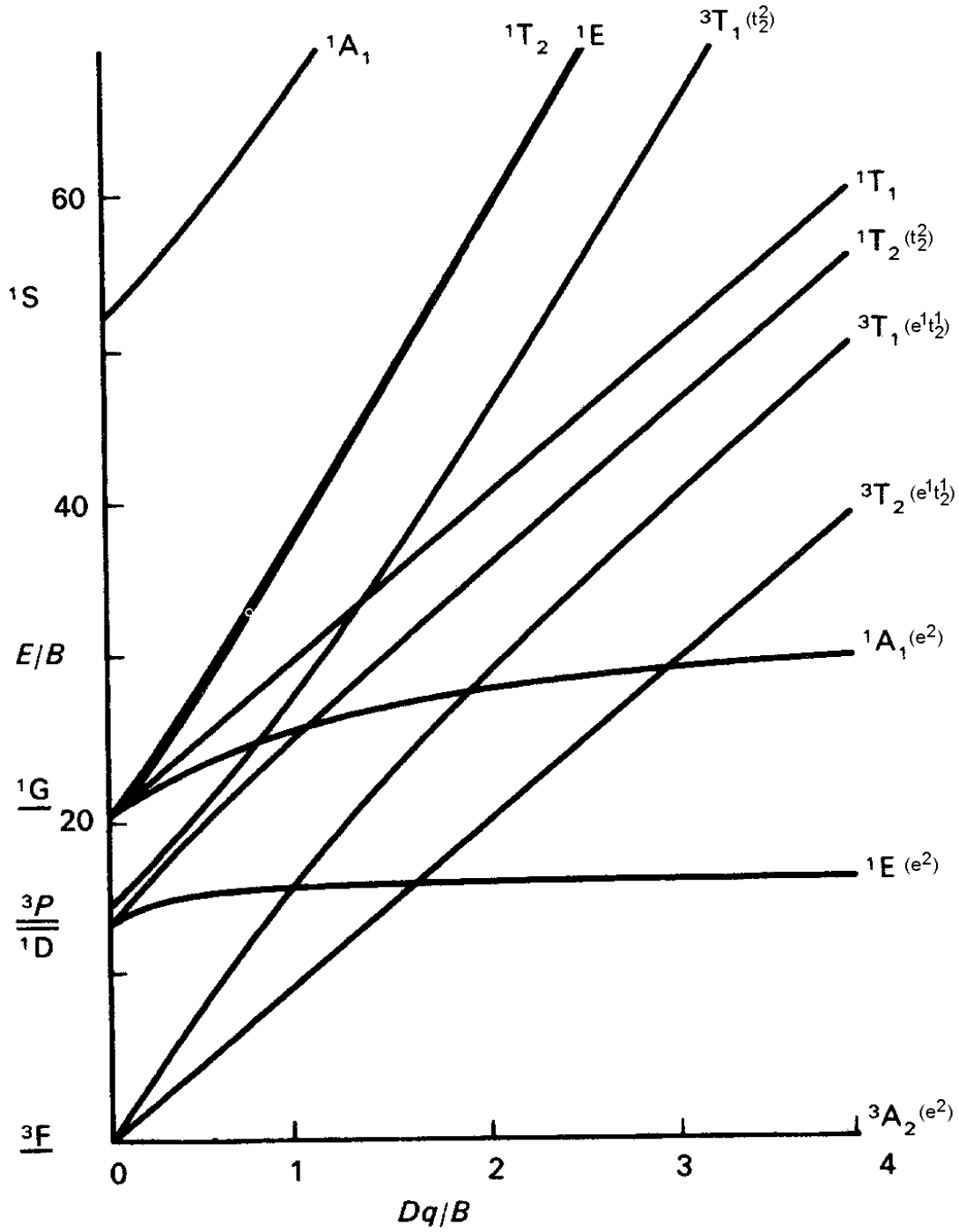


Figura 12. Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para o íon d^8 em campo octaédrico (C = 4,709B), adaptado de Henderson e Imbusch (1989). Completando-se os termos e as configurações para o íon d^2 em campo tetraédrico.

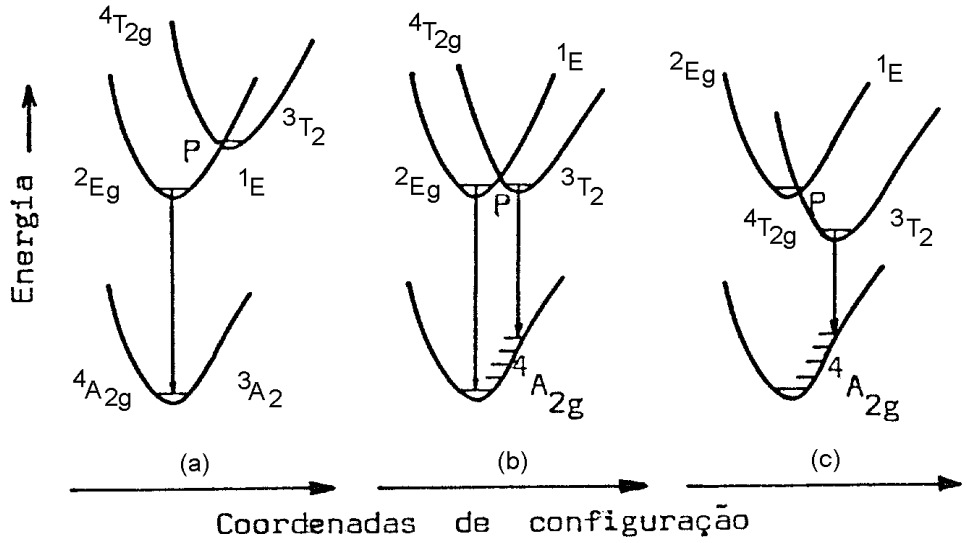


Figura 13. Diagramas de coordenadas de configuração para o íon d^3 e d^2 em diferentes situações: (a) campo forte; (b) campo intermediário; e (c) campo fraco.

Para o Cr^{4+} tetraédrico utilizando-se o diagrama de Tanabe-Sugano (Lever, 1984) para o íon d^8 em ambiente octraédrico, Figura 12, pode-se esperar na região do ultravioleta-visível também três transições permitidas por spin:

$$^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_2(F) = 10Dq;$$
$$^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(F);$$
$$^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(P).$$

Sendo T_2 (x,y,z) a representação de dipolo elétrico no grupo pontual T_d as duas últimas transições são permitidas por mecanismo de dipolo elétrico e a primeira transição permitida apenas por dipolo magnético.

O espectro eletrônico de absorção por reflectância difusa do óxido de crômio(III) octaédrico suportado em sílica apresenta três bandas: duas nas regiões de 15500 e 21500 cm^{-1} atribuídas à respectivas transições $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ e $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ e uma terceira banda na região de 33900 cm^{-1} atribuída a transição $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (Weckhuysen e colaboradores 1993).

O CrO_4^{4-} no $ZrSiO_4$ é um íon d^2 e em simetria T_d apresenta três transições permitidas por spin: a primeira na região de 9600-14000 cm^{-1} atribuída à transição $^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$, a segunda na região de 15000-19500 cm^{-1} atribuída à transição $^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$ e a terceira na região de 20500-24000 cm^{-1} atribuída à transição $^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ (Belletti e colaboradores,1995).

O Cr^{6+} apresenta apenas bandas de transferência de carga (Lever, 1984). Weckhuysen e colaboradores (1993), por espectroscopia eletrônica de reflectância difusa, atribuíram às bandas em 21000, 27000, 34000 e 37300 cm^{-1} e as bandas em 22000, 31000, 35000 e 40700 cm^{-1} às transições de transferência de carga ligante metal $O \rightarrow Cr^{6+}$ devido à presença das espécies de íons cromato e dicromato, respectivamente nas amostras de sílica contendo crômio aquecidas na temperatura de 300 a 700°C.

O número e forma de bandas nos espectros de emissão do Cr^{3+} e do Cr^{4+} dependem da força do campo e estão ilustradas nos diagramas de coordenadas de configuração, Figura 13. Para campo forte as transições são $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ e $^1E \rightarrow {}^3A_2$ para Cr^{3+} e para Cr^{4+}, respectivamente, sendo observada uma banda fina e sem deslocamento Stokes porque não ocorre mudança de configuração. Quando o valor de campo for intermediário podem ser observadas duas bandas, uma proibida por spin e fina $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ do Cr^{3+} ou $^1E \rightarrow {}^3A_{2g}$ (Cr^{4+}) e outra banda larga e permitida por spin $^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ do Cr^{3+} ou $^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$ do Cr^{4+} que envolve mudança de configuração. Quando o campo for fraco deve ser observada apenas a banda larga referente ao termo $^4T_{2g}$ (Cr^{3+}) ou ao termo $^3T_2$ (Cr^{4+}).

B.I.3. Sílica-Crômio

O íon Cr^{3+} é muito maior do que o Al^{3+} e não pode substituir Si^{4+} na rede da SiO_2 produzindo ânion estável como o aluminossilicato $(SiAlO_4)^-$, Tabela I (Iler, 1979). Para prever as possíveis substituições de Si^{4+} na rede da sílica por crômio em diferentes números de oxidação e de coordenação (NC) 4, Tabela I. O Cr^{6+} tetracoordenado apresenta a menor diferença de raio iônico quando comparado ao Si^{4+}, mas é bom ressaltar que para estabilizá-lo é necessário manter a neutralidade elétrica através de adição de duas cargas negativas. O Cr^{4+} possui uma diferença de raio iônico (Cr-Si) maior do que o Cr^{6+}, mas esta diferença é compensada pela igualdade de cargas, Cr^{4+} e Si^{4+}. Já para o Cr^{3+}- Si^{4+} a diferença de raio iônico é muito grande, além da possível substituição requerer compensação de carga.

Devido a importância comercial do catalisador de Phillips (Cr/sílica) utilizado na polimerização de etileno o sistema sílica-crômio é bastante estudado. Muitos destes estudos concentram-se na natureza e identificação das espécies cataliticamente ativas e no mecanismo de polimerização (Kim e Woo, 1992).

Tabela I. Diferença de raio iônico e % de diferença entre raios considerando a substituição de Si^{4+} por outros íons em número de coordenação 4 e 6 (Huheey e colaboradores, 1993).

íon	NC	raio iônico/ pm	ΔM-Si^{4+} NC 4/ %	ΔM-Si^{4+} NC 6/ %
Si^{4+}	4	40	----	----
Si^{4+}	6	54	----	----
Cr^{3+}	6	75,5	89	40
Cr^{4+}	4	55	38	2
Cr^{4+}	6	69	73	28
Cr^{6+}	4	40	0	-26
Cr^{6+}	6	58	45	7
Al^{3+}	4	53	33	-2
Al^{3+}	6	67,5	69	25

NC = número de coordenação.

Krauss (1988) concluiu que o crômio é estabilizado na sílica principalmente como espécies de íons cromatos, enquanto Vuurman e colaboradores (1993) identificaram a formação de espécies de policromato na sílica.

Óxido de crômio suportado possui alta atividade catalítica em reação de hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos, desidroxilação e polimerização de parafinas (Vuurman e colaboradores, 1993). O $K_2Cr_2O_7$ suportado em SiO_2 é utilizado como catalisador de oxidação de mentol a mentona (Climent e colaboradores, 1988).

Devido à cor verde intensa, crômio é utilizado como corante em vidros para vasilhames de refrigerantes. O estudo de vidros contendo crômio aumentou devido às especificações impostas aos fabricantes de refrigerantes para protegê-los de exposição à radiação, especialmente na região do ultravioleta (Güldal e Apak, 1980). O Cr^{3+} apresenta duas bandas de absorção abrangendo praticamente toda a região do visível e o Cr^{6+} possui banda de absorção forte na região do ultravioleta (Knupp e Berger, 1968).

Quando vidros contendo crômio obtidos a partir de géis de silicato, são aquecidos nas temperaturas de 200 a 700^oC em ar, o crômio é inserido estruturalmente como Cr^{3+} em coordenação octaédrica e Cr^{6+} em coordenação tetraédrica. A razão Cr^{3+}/Cr^{6+} decresce com o aumento da temperatura e da presença de Na_2O, Li_2O ou CaO. A 800^oC a razão Cr^{3+}/Cr^{6+} aumenta devido à sinterização da rede (Ferreira da Silva e Fernàndez Navarro, 1994).

As propriedades espectroscópicas de vidros dopados com Cr^{3+} tornam estes materiais promissores como concentrador solar luminescente (LSC), devido às duas bandas de absorção na região do visível ($^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$; $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$) com máximos em 450 e 650 nm, respectivamente, cobrindo a maior parte do espectro solar e banda de emissão ($^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) com máximo ao redor de 850 nm. Os vidros de óxidos inorgânicos dopados do Cr^{3+} são bastantes estáveis. e podem ser preparados em larga escala (Reisfeld e Jorgensen, 1988).

Atualmente, tem-se interesse nas propriedades ópticas de íons de metais de transição para aplicação em laseres de estado sólido e amplificadores ópticos na região de 1-2 μm (Hömmerich e colaboradores, 1994). Forsterita (Mg_2SiO_4) dopada com Cr^{4+} pode ser utilizada como laser de estado sólido com banda de emissão ($^1E \rightarrow {}^3A_{2g}$) no infravermelho próximo na região de 1,13 a 1,37 μm (Yumashev e colaboradores, 1997).

B.II. OBJETIVO

Esta parte do trabalho tem como objetivo estudar o efeito do tratamento térmico e atmosfera, na formação de espécies de Cr^{3+}, Cr^{4+} e Cr^{6+} nas amostras de sílica contendo crômio obtidas a partir da precipitação de silicato de sódio solúvel e de solução ácida de nitrato de crômio em diferentes condições. Também tem por objetivo verificar qual é a condição de obtenção de sílica/crômio mais adequada para melhor estabilizar o CrO_4^{4-} durante a cristalização do sistema.

B.III. PARTE EXPERIMENTAL

B.III.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO

B.III.1.1. OBTENÇÃO DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO

Sílica contendo crômio (Cr_2O_3:SiO_2 = 0,03) foi obtida a partir de silicato de sódio solúvel (vidro-líquido H300 NDL da Gessy Lever-Crosfield), razão molar SiO_2:Na_2O igual a 3,30 e solução aquosa 3 M de ácido nítrico (Merck p.a.) contendo nitrato de crômio nonohidratado (Riedel-de-Häen p.a.), razão molar Cr^{3+}:HNO_3 igual a 0,022 por dois métodos: aquecimento convencional e banho de ultra-som (Thornton T 14). A adição de solução ácida de nitrato de crômio foi feita com o sistema sob agitação moderada (agitador mecânico - Fanem, Contrac MOD 1000), à temperatura de 50 ou 80^{o}C (controlada por banho termostatizado - Veb MLW Prüfgerate-Werk Medingen Sitz Freital U6) e refluxo, mantendo-se estas condições por uma hora, Figura 14. Para eliminação do nitrato de sódio a suspensão coloidal obtida foi tratada por extrações contínuas em extrator Soxhlet com ácido nítrico 3 Mol.L^{-1} (Figura 15) e com água desionizada, e dialisada contra água desionizada (saco de diálise Inlab, dimensões de 25x16 mm). O tempo de extração foi equivalente a 5 refluxos da solução ácida ou de água desionizada e o tempo de diálise foi de uma semana, com a troca da água desionizada no terceiro dia. A suspensão coloidal foi seca em forno de microondas (White Westinghouse EM 900) adaptado no laboratório (Pecoraro e colaboradores, 1997), e as amostras foram cominuídas por 60 min em moinho de bolas (Veb Leuchtenbau 4600). Sílica pura foi obtida pelo mesmo método para comparação dos resultados.

B.III.1.2. TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras de sílica e de sílica contendo crômio (item **III.1.1**) foram submetidas a tratamento térmico em forno Tubular (ICOTRON, 220V, termopar de Pt-PtRh 6% e tipo Mufla (EDG - Modelo FIVE - 1700^{o}C, 220 V, resistência de 1200 W de dissilicato de molibdênio, Kanthal Super 33, termopar de Pt-PtRh 6%, adaptado no

laboratório para ser utilizado como tubular) nas temperaturas de 200 a 1400°C, com intervalos de 200°C por 4 horas sob atmosfera de ar estático ou argônio (Oxigênio do Brasil) purificado. O argônio foi purificado utilizando-se uma linha (Figura 16) composta de frascos lavadores contendo: solução ácida de vanadato para eliminação de oxigênio, água para eliminação de vapores ácidos, barita para retirada de CO_2 e torre de secagem contendo cal sodada e tubo dessecador contendo sílica gel como indicador de água. Frascos de segurança foram inseridos entre cada estágio de purificação.

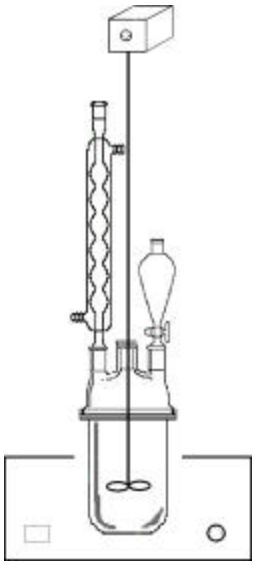


Figura 14. Representação esquemática do aparelho de precipitação de sílica ou de sílica contendo crômio.

Figura 15. Representação esquemática do aparelho de extração contínua - SOXHLET.

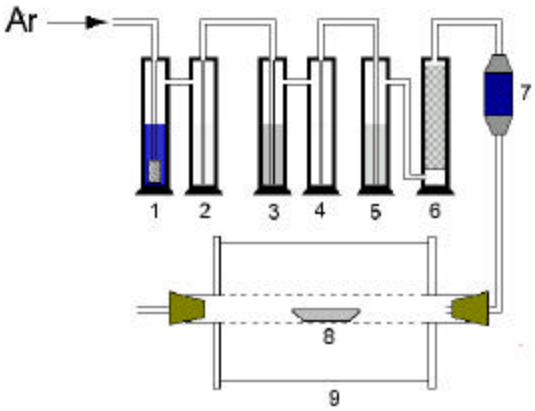


Figura 16. Linha de purificação de argônio: (1), (3), (5) e (6) frascos contendo solução de vanadato, água, solução de barita e cal sodada, respectivamente; (2) e (4) frascos de segurança; (7) tubo contendo sílica gel; (8) amostra; e (9) forno.

B.III.2. CARACTERIZAÇÃO

As amostras de sílica e de sílica contendo crômio foram caracterizadas por: difratometria de raios X; espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho; análise térmica; colorimetria; espectroscopia eletrônica de luminescência; e espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa.

B.III.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X (XRD) das amostras foram obtidos em difratômetro de raios X SIMENS D5000, no intervalo de 2θ de 4 a 70°, utilizando-se radiação K_α do Cu, com monocromador curvo de grafite, gerada a 30 mA e 40 kV, tempo de integração de 1 s e resolução de 0,020 graus. As amostras foram colocadas em suporte de vidro Pyrex®, tomando-se o cuidado de compactá-las evitando orientação espontânea de partículas. Os difratogramas finais das amostras foram obtidos fazendo-se a subtração dos difratogramas do suporte e das amostras.

Pelos difratogramas obtidos com os picos de difração, calculou-se as distâncias interplanares, d_{hkl}. Através das distâncias interplanares dos possíveis compostos esperados pôde-se obter informações sobre as fases componentes das amostras.

As distâncias interplanares d_{hkl} são calculadas através da seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\,sen\theta$$

onde: n = número inteiro;

λ = comprimento de onda de raios X, CuK_α = 1,5406 Å;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração.

B.III.2.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (IR) das amostras foram obtidos em espectrofotômetro NICOLET, FT-IR IMPACT 400, na região de 4000 a 400 cm^{-1}, fazendo-se 32 varreduras (scan). As amostras foram diluídas em KBr, relação amostra:KBr igual a 1:93, misturadas sistematicamente em almofariz de ágata e submetidas à pressão de 10.000 $Kgcm^{-2}$ em prensa hidráulica CARVER LABORATORY PRESS, tomando-se o cuidado de manter sempre as mesmas condições: quantidade de massa de amostra e de KBr; tempo de mistura; pressão e tempo de pressurização.

Os espectros vibracionais foram obtidos diretamente sem fazer correções (função de ajuste de curva), e as freqüências das bandas foram estimadas pelas leituras das intensidades máximas. As atribuições dos modos vibracionais observados foram feitas por comparação de espectros já conhecidos.

B.III.2.3. ANÁLISE TÉRMICA

Os TG foram obtidos em termobalança TA Instruments Modelo SBT 2960, utilizando-se cadinho de alumina, referência alumina, razão de aquecimento 20^{o}C/min e atmosfera de ar sintético (Air Liquide Brasil S/A pureza 99,995 %) com fluxo de 100 ml/min. As medidas foram realizadas nas amostras de SiO_2 e de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional e banho de ultra-som na temperatura de 80^{o}C.

B.III.2.4. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

B.III.2.4.1. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Os espectros de luminescência no IR próximo foram obtidos excitando-se as amostras em 488 nm com um laser de Ar Coherent Innova 400, a emissão foi dispersa em um monocromador Thermo Jarrell Ash 82497, 0,30m e o sinal foi detectado por um detector de germânio da Judson Infrared refrigerado com $N_{2(l)}$. As medidas foram feitas na temperatura ambiente e 77K ($N_{2(l)}$) utilizando-se um criostato adaptado. As amostras selecionadas foram aquelas submetidas a tratamento térmico acima de 1000^{o}C porque nesta condição espera-se ter estabilizado melhor o Cr^{3+} e o

Cr^{4+}. Estas amostras foram divididas em três grupos segundo os efeitos a serem analisados.

i) efeito do tratamento térmico: medidas realizadas a partir das amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecida nas temperaturas de 1000, 1200 e 1400°C sob atmosfera de ar estático;

ii) efeito do tipo de atmosfera utilizada durante tratamento térmico, medidas feitas das amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecida nas temperaturas de 1200°C sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio;

iii) efeito do método de obtenção de SiO_2:Cr, medidas realizadas a partir das amostras obtidas sob aquecimento convencional e banho de ultra-som nas temperaturas de 50 e 80°C e aquecidas na temperatura de 1200°C.

B.III.2.4.2. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Os espectros de luminescência na região do visível foram obtidos excitando-se as amostras em 488 nm com um laser de Ar Coherent Innova 400, a emissão foi dispersa em um monocromador duplo Spex 1403, 0,85m, Lock-in EG&G PARC mod. 124A 2Hz-20kHz e o sinal foi detectado utilizando-se fotomultiplicadora de GaAs modelo RCA 31034 e Chopper SRS modelo SR540 40Hz-4kHz. As medidas foram feitas na temperatura de 5K ($He_{(l)}$) utilizando-se criostato He líquido Janis mod. ST-100. As medidas foram feitas nas amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1400°C sob atmosfera de ar estático.

B.III.2.5. COLORIMETRIA

Os resultados de colorimetria foram obtidos em espectrofotômetro DataColor, SF 600, utilizando-se esfera integradora d/8° (N° 1146) e medição com especular excluída, observador 10°, iluminante D65 e área de leitura 6 mm. As amostras na forma de sólido pulverizado foram peneiradas (peneira 150 mesh (Granutest) e compactadas em suportes apropriados.

B.III.2.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível, pela técnica de reflectância difusa (DRS) das amostras de sílica contendo crômio foram obtidos em espectrofotômetro de fibra óptica GUIDE WAVE-MODELO 260, na região de 5880 a 27500 cm^{-1} (1700 a 360 nm), utilizando-se sílica obtida pelo mesmo método de obtenção e de tratamento térmico como referência. As atribuições das bandas foram feitas com base nos diagramas de níveis de energia de Tanabe-Sugano (Figuras 11 e 12) assumindo as geometrias octaédrica para o íon Cr^{3+} e tetraédrica para os íons Cr^{4+} e Cr^{6+}.

B.IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

B.IV.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nas Figuras 17-24 estão apresentados os XRD das amostras de sílica e de sílica contendo crômio. As amostras foram obtidas sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som nas temperaturas de 50 ou 80°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio. Nas Tabelas II-VI estão os valores calculados de distâncias interplanares e as respectivas intensidades relativas das difrações destas amostras. Para cada difratograma a reflexão de maior intensidade (I_o) foi considerada 100% e as demais normalizadas com relação a esta. As intensidades relativas I/I_o para cada amostra estão relacionadas nas tabelas. Na figura 17-1400°C, para comparação aproximada de intensidades entre as diferentes amostras, as reflexões de todos os difratogramas foram normalizadas com relação a esta. Assim nas figuras as intensidades são relativas à reflexão mais intensa

Devido à semelhança dos resultados, representou-se todos os difratogramas das amostras de sílica obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetidas à tratamento térmico nas temperaturas de 200 a 1400°C (em intervalos de 200°C) sob atmosfera de ar estático. A intensidade relativa dos picos de difração dos difratogramas aumenta com o aumento da temperatura devido a maior cristalização da sílica com o tratamento térmico. Pelos valores de d_{hkl} e das intensidades relativas calculados dos difratogramas das amostras cristalinas, atribui-se à formação de cristobalita com uma pequena quantidade de tridimita, grupo espacial $P4_12_12$ e F_1 respectivamente. Esta atribuição foi feita comparando-se os valores de d_{hkl} e as respectivas intensidades destas fases indexadas nas fichas nº 39-1425 e 42-1401 do JCPDS (1994), Tabela VII.

Para as demais amostras, estão representados apenas os dados referentes ao tratamento térmico das mesmas nas temperaturas de 1000 e 1200°C, na faixa de temperatura em que ocorre a formação de fases cristalinas.

De um modo geral, as amostras submetidas às temperaturas, igual ou superior a 1200°C, são cristalinas, enquanto que as amostras submetidas à temperaturas inferiores a 1000°C, são não cristalinas. No entanto, observa-se a formação de fase

cristalina nas amostras de sílica obtidas sob aquecimento convencional a 80^{o}C e submetidas à tratamento térmico na temperatura de 1000^{o}C sob atmosfera de ar estático. Estes resultados foram confirmados preparando-se amostras em duplicatas. Portanto, a maior reatividade destas amostras, para a formação de fase cristalina, deve estar associada ao maior grau de condensação da sílica neste sistema. Observa-se também a formação de fase cristalina na amostra de sílica com crômio obtida na mesma condição e tratada termicamente na temperatura de 1000^{o}C sob atmosfera de ar estático. Comparando-se este resultado com o de sílica pura observa-se que a amostra com crômio é menos cristalina, pois o Cr^{3+} hexacoordenado mais ocluso na sílica dificulta a organização dos tetraedros de SiO_4^{4-}. Observa-se também formação de fase cristalina na amostra de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50^{o}C e submetida à tratamento térmico a 1000^{o}C sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio, pois o Cr^{6+} tetraédrico formado com o tratamento térmico e a sílica mais condensada tornam mais fácil a organização dos tetraedros de SiO_4^{-4}.

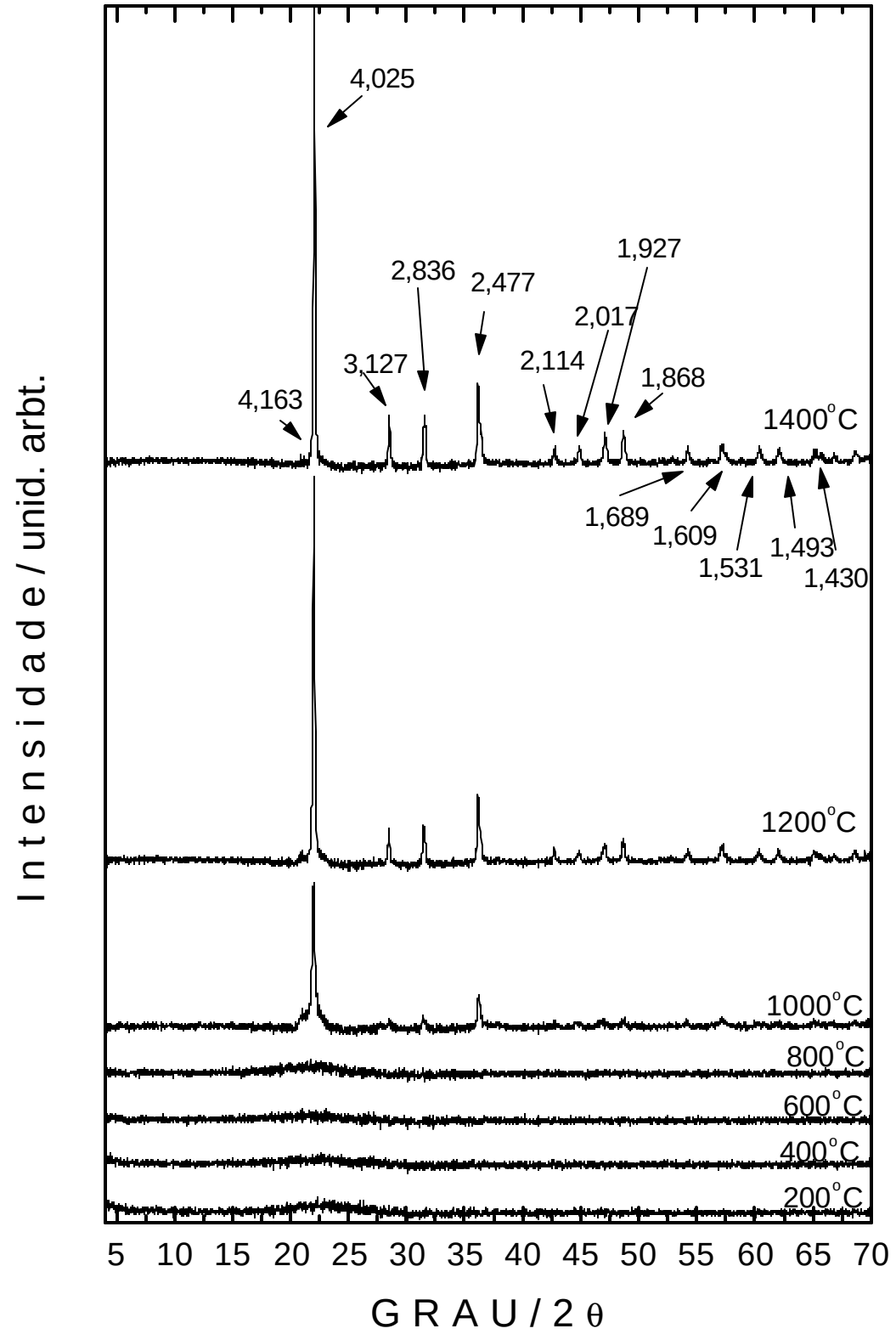


Figura 17. DRX das amostras de sílica obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático.

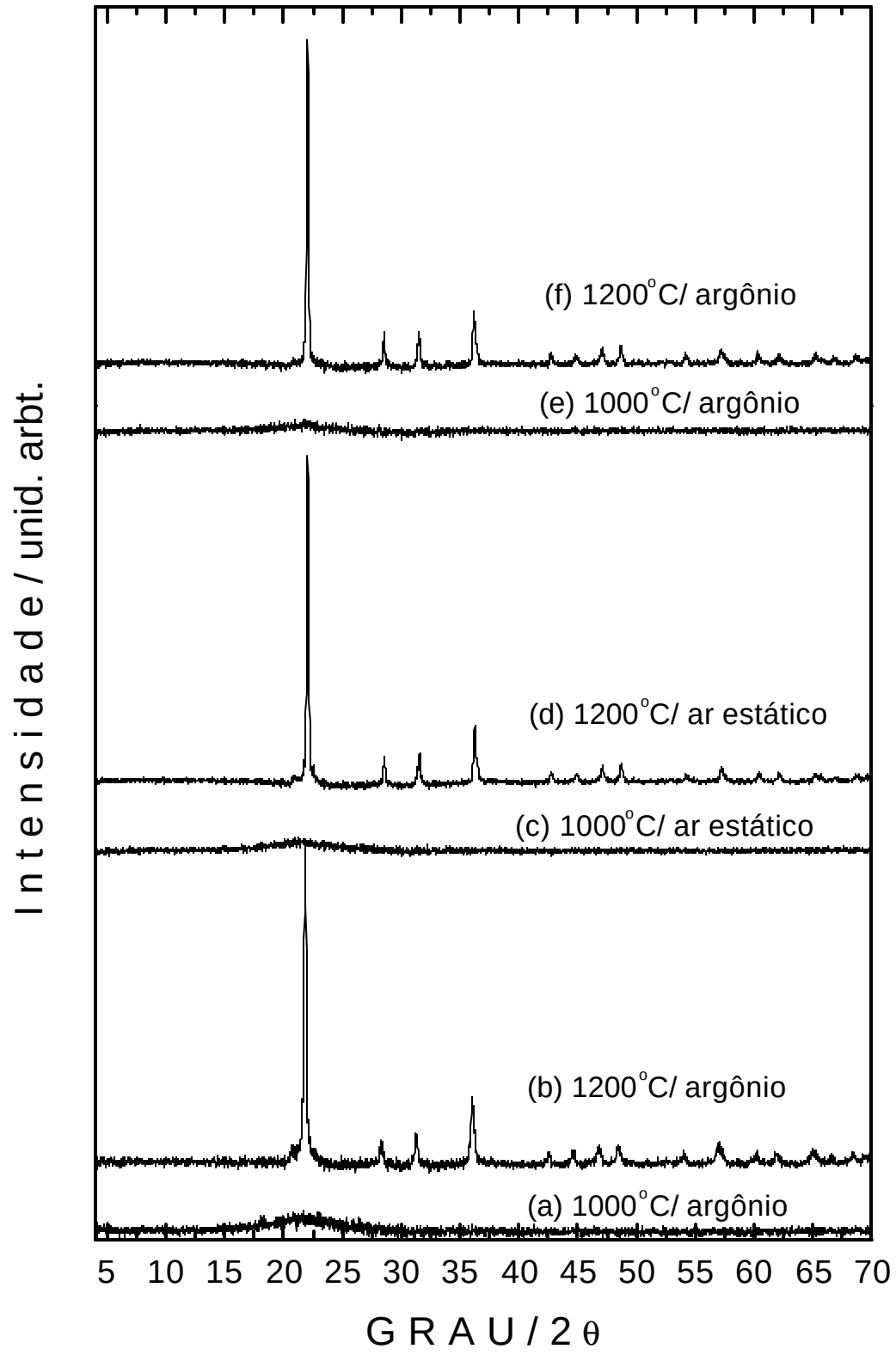


Figura 18. DRX das amostras de sílica obtidas sob aquecimento convencional: (a) e (b) obtidas a 80°C; (c), (d), (e) e (f) obtidas a 50°C.

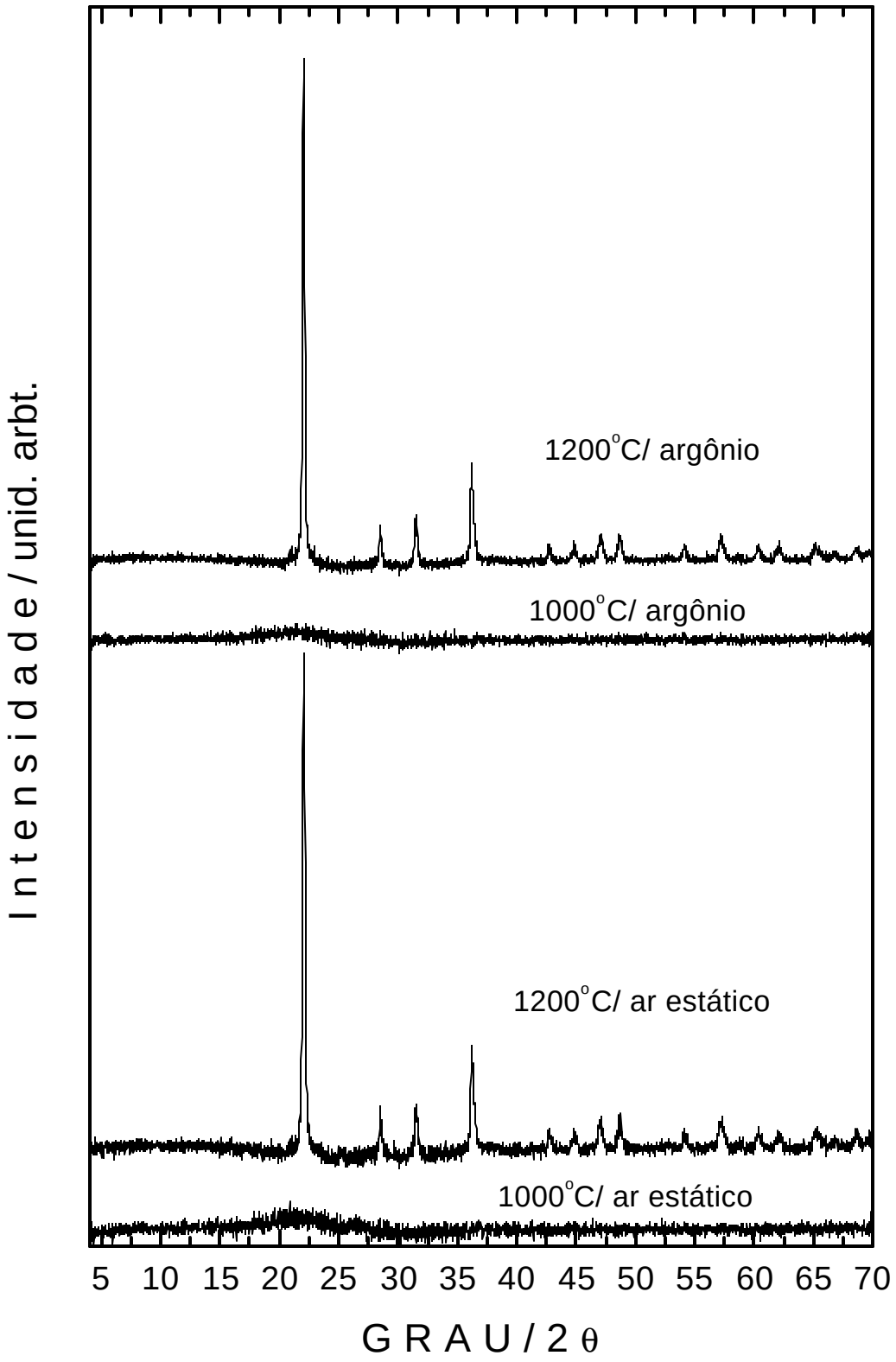


Figura 19. DRX das amostras de sílica obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratadas termicamente.

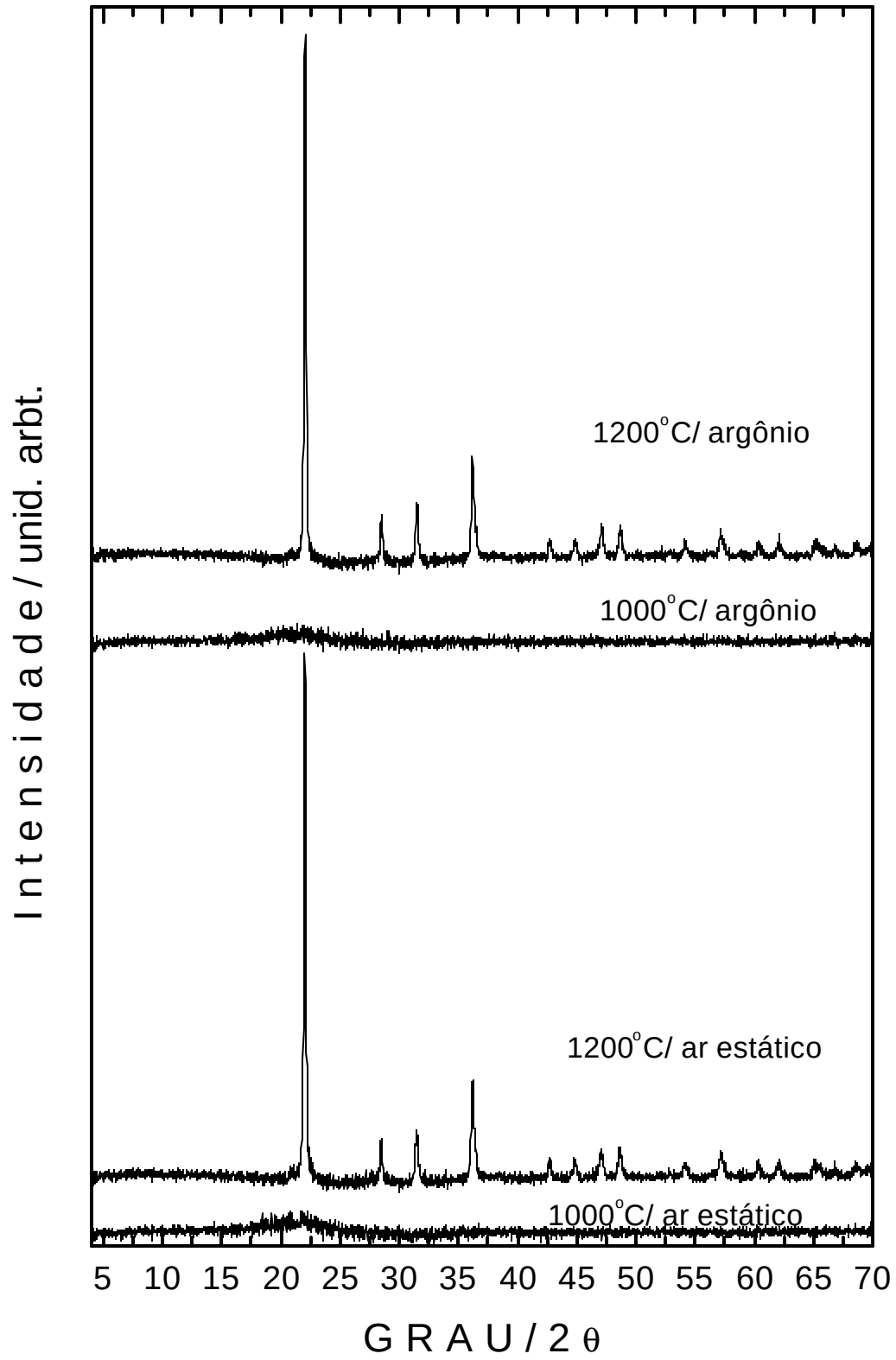


Figura 20. DRX das amostras de sílica obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratadas termicamente.

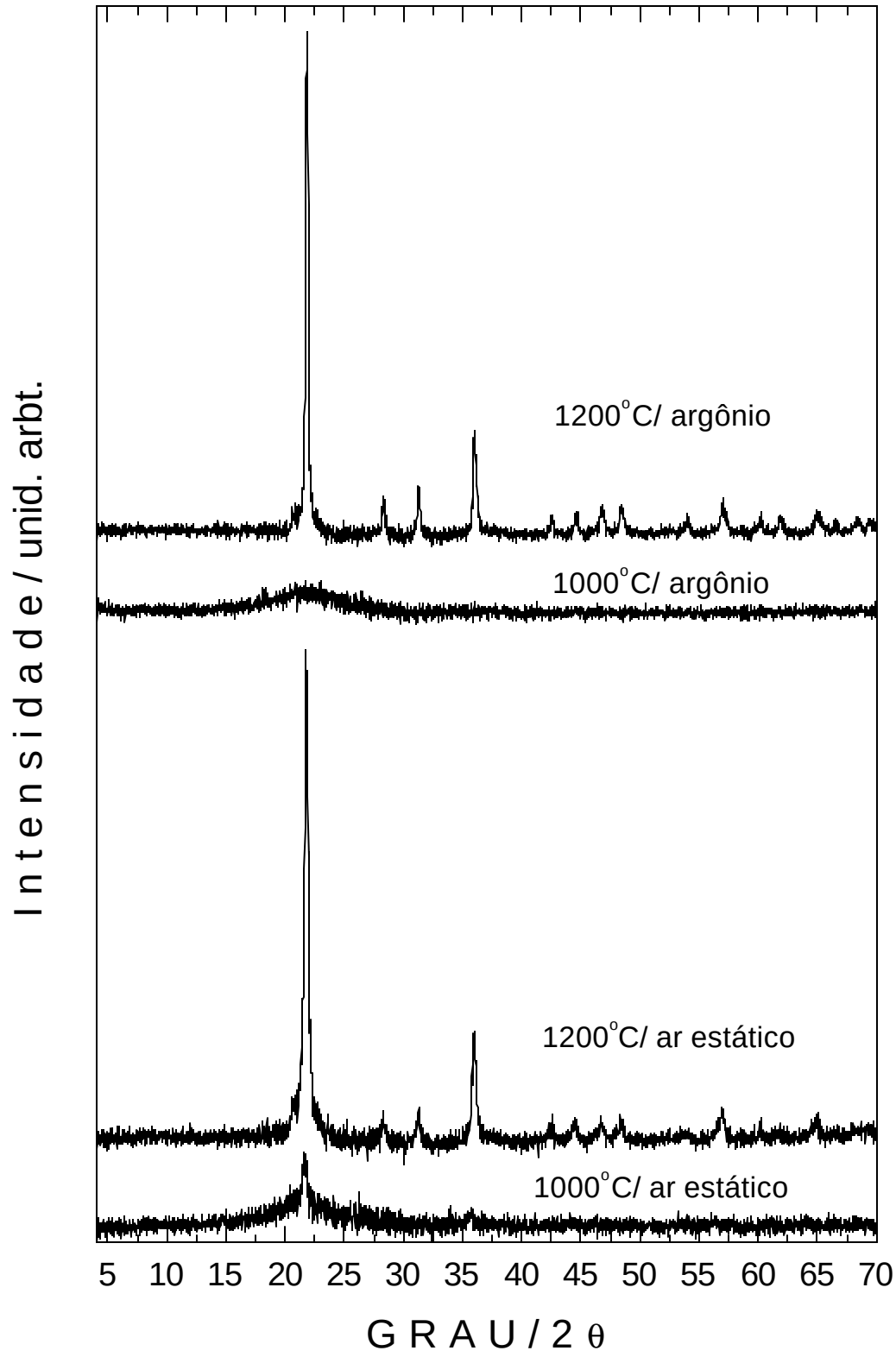


Figura 21. DRX das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas termicamente.

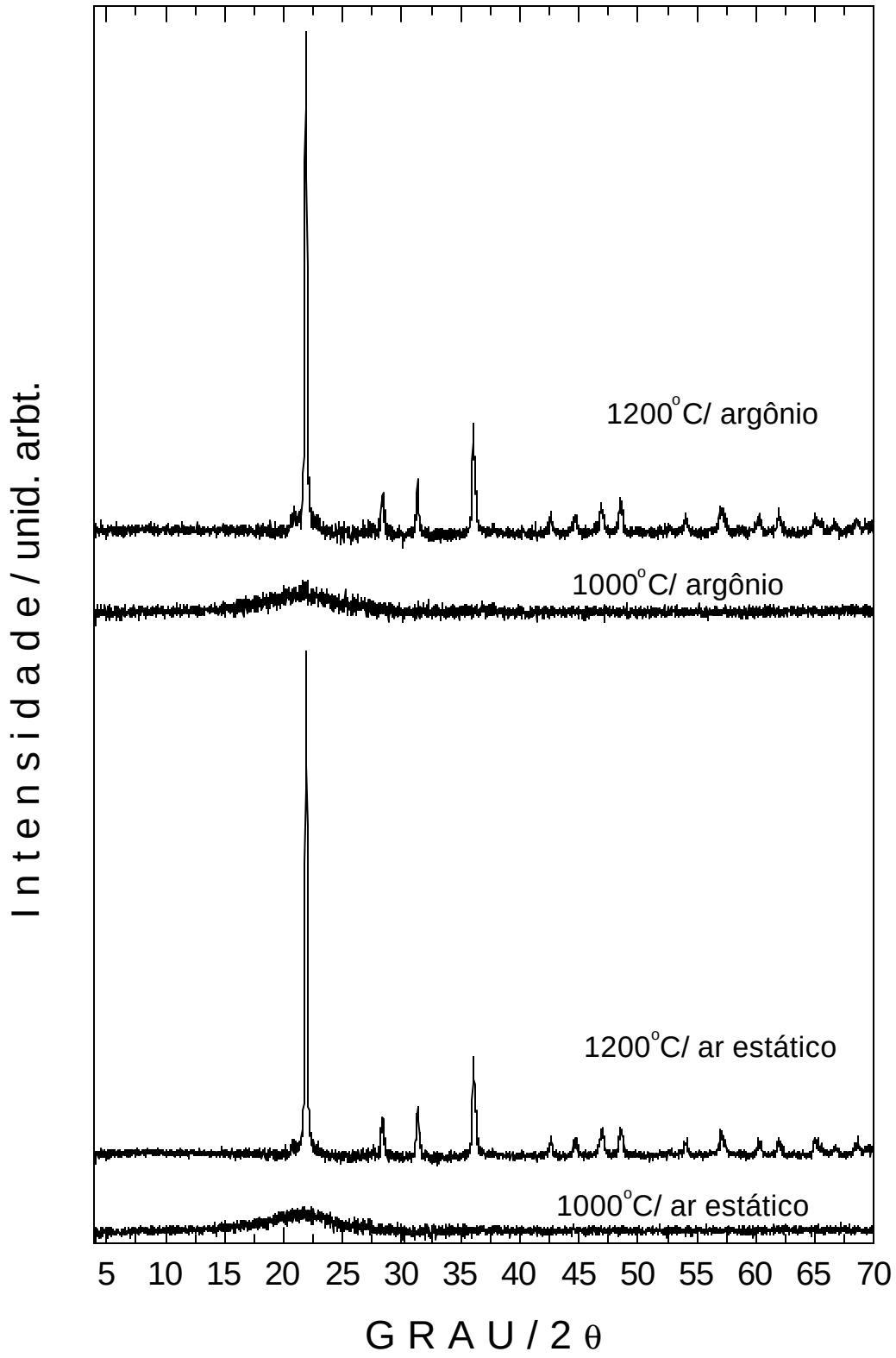


Figura 22. DRX das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e tratadas termicamente.

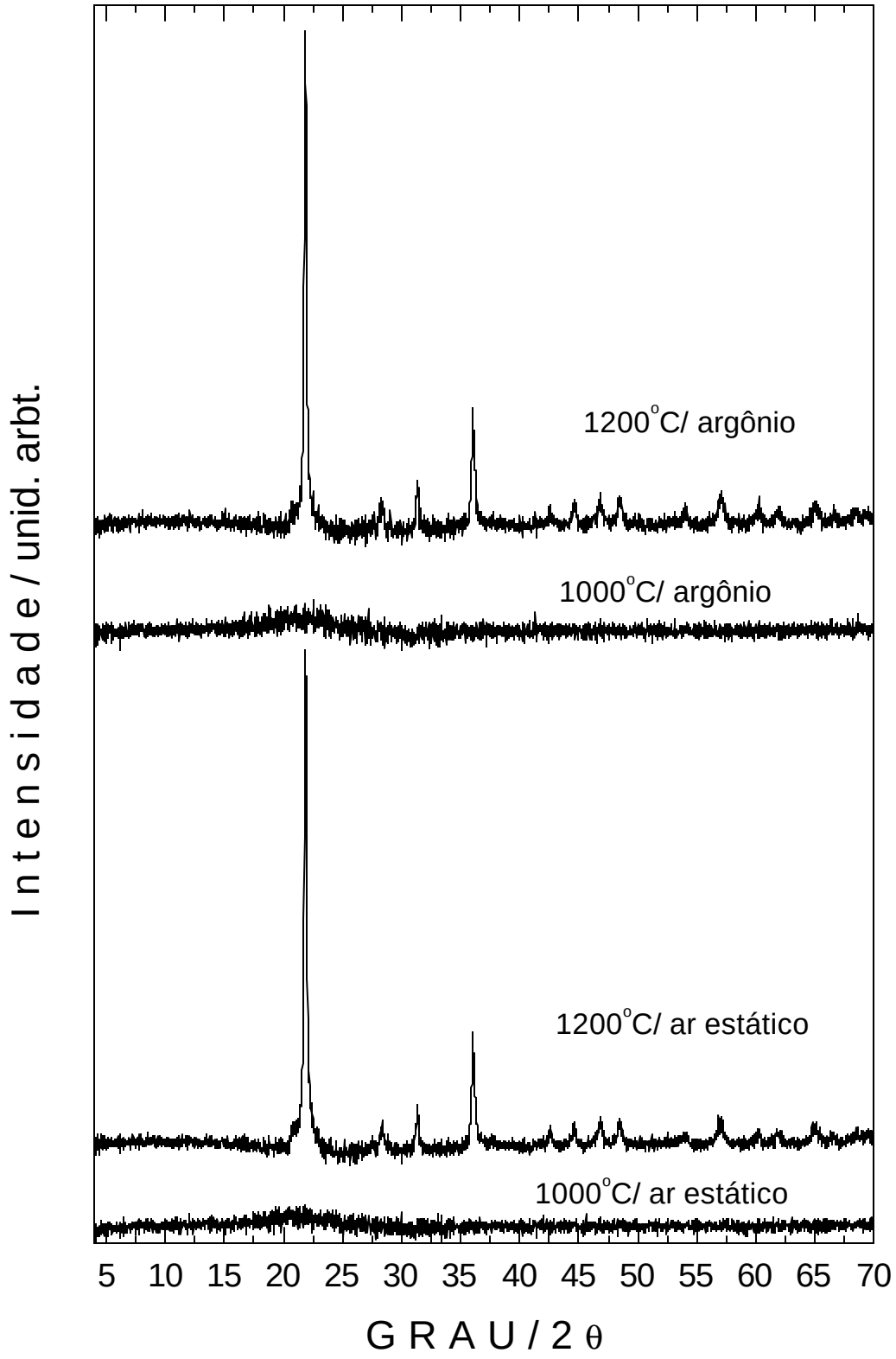


Figura 23. DRX das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratadas termicamente.

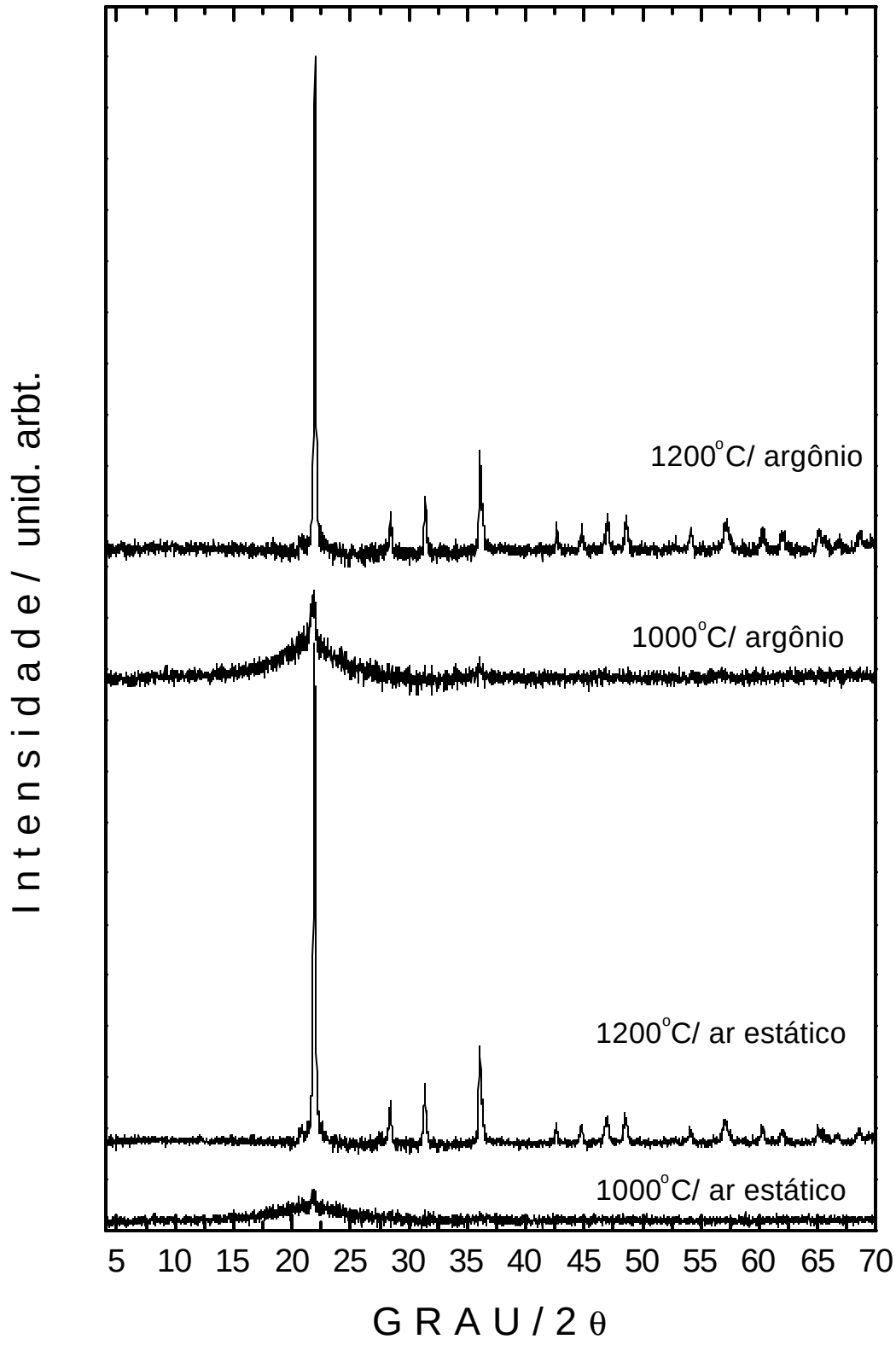


Figura 24. DRX das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratadas termicamente.

Tabela I. Valores de d_{hkl} e intensidades relativas das amostras de sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas termicamente.

	D_{hkl} (I/I_o / %)						
temperatura/°C	200	400	600	800	1000	1200	1400
	----	----	----	----	4,20(17)	4,19(4,8)	4.16(3,9)
	----	----	----	----	4,04(100)	4,03(100)	4,03(100)
	----	----	----	----	----	3,91(3,5)	3,90(4,9)
	----	----	----	----	3,21(8,8)	3,21(2,6)	----
	----	----	----	----	3,13(11)	3,13(11)	3,13(11)
	----	----	----	----	2,84(13)	2,84(12)	2,84(12)
	----	----	----	----	2,48(30)	2,48(20)	2,48(19)
	----	----	----	----	2,37(8,8)	----	----
	----	----	----	----	2,11(10)	2,11(6,3)	2,11(5,2)
	----	----	----	----	2,02(9,1)	2,02(5,5)	2,02(6,0)
	----	----	----	----	1,93(11)	1,93(7,1)	1,93(7,9)
	----	----	----	----	1,87(12)	1,87(8,2)	1,87(9,2)
	----	----	----	----	----	----	1,76(3,3)
	----	----	----	----	----	1,73(3,8)	1,73(3,8)
	----	----	----	----	1,69(11)	1,69(5,7)	1,69(5,5)
	----	----	----	----	----	----	1,63(3,9)
	----	----	----	----	1,61(12)	1,61(7,1)	1,61(8,4)
	----	----	----	----	----	1,57(3,4)	1,57(2,8)
	----	----	----	----	1,53(8,8)	1,53(5,9)	1,53(5,9)
	----	----	----	----	1,49(9,4)	1,49(4,8)	1,49(5,7)
	----	----	----	----	1,43(11)	1,43(5,4)	1,43(5,1)
	----	----	----	----	----	----	1,42(4,1)
	----	----	----	----	1,40(9,2)	1,40(4,6)	1,40(4,3)
	----	----	----	----	1,37(9,3)	1,37(5,3)	1,37(4,8)
	----	----	----	----	----	1,35(4,0)	1,35(3,9)

Tabela III. Valores de d_{hkl} e intensidades relativas das amostras de sílica obtidas sob aquecimento convencional a 80 ou 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio.

d_{hkl} (I/I_o / %)					
obtenção a 80°C			obtenção a 50°C		
T1Ar	T12Ar	$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar
4,19(36)	4,19(7,2)	----	4,19(4,1)	----	4,16(5,3)
4,04(100)	4,03(100)	----	4,02(100)	----	4,03(100)
----	3,90(7,7)	----	3,90(7,2)	----	3,90(5,1)
----	3,50(3,4)	----	----	----	----
3,21(16)	3,21(3,4)	----	3,21(2,7)	----	----
3,14(15)	3,13(12)	----	3,12(9,8)	----	3,13(12)
2,84(16)	2,84(13)	----	2,83(11)	----	2,84(12)
2,48(30)	2,48(23)	----	2,48(19)	----	2,48(18)
2,37(14)	2,38(4,0)	----	----	----	----
2,12(14)	2,11(5,8)	----	2,11(5,4)	----	2,11(6,1)
2,03(13)	2,02(6,0)	----	2,02(5,0)	----	2,02(5,5)
1,94(15)	1,93(8,5)	----	1,93(7,3)	----	1,93(7,9)
1,87(15)	1,87(9,2)	----	1,87(7,7)	----	1,87(8,3)
----	1,76(3,7)	----	1,76(3,2)	----	1,75(3,9)
----	1,73(4,3)	----	1,73(3,3)	----	1,73(4,1)
1,70(14)	1,69(6,2)	----	1,69(5,0)	----	1,69(6,3)
1,61(15)	1,61(7,5)	----	1,61(6,7)	----	1,61(7,2)
----	1,57(4,0)	----	1,57(2,7)	----	1,57(4,2)
1,54(17)	1,53(6,0)	----	1,53(4,6)	----	1,53(5,6)
----	1,49(6,2)	----	1,49(5,4)	----	1,49(5,8)
1,43(15)	1,43(6,3)	----	1,43(4,8)	----	1,43(5,7)
----	1,42(4,9)	----	----	----	----
----	1,40(4,7)	----	1,40(3,7)	----	1,40(4,6)
----	1,37(5,7)	----	1,37(4,4)	----	1,37(5,8)
----	1,35(5,0)	----	1,35(4,0)	----	1,35(4,9)

T1 = temperatura do tratamento térmico igual a 1000°C;

T12 = temperatura do tratamento térmico igual a 1200°C;

Ar = tratamento térmico sob atmosfera de argônio;

O_2 = tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

Tabela IV. Valores de d_{hkl} e intensidades relativas das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80 ou 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio.

d_{hkl} (I/I_o / %)

obtenção a 80°C				obtenção a 50°C			
$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar	$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar
----	4,30(13)	----	4,29(8,0)	----	4,24(4,9)	----	4,29(4,9)
----	4,07(100)	----	4,06(100)	----	4,05(100)	----	4,06(100)
----	----	----	3,90(7,1)	----	3,93(4,6)	----	----
----	3,15(11)	----	3,15(9,8)	----	3,14(9,5)	----	3,14(11)
----	2,86(11)	----	2,86(12)	----	2,85(11)	----	2,85(13)
----	2,49(26)	----	2,49(23)	----	2,49(21)	----	2,49(24)
----	2,12(9,7)	----	2,12(6,3)	----	2,12(5,9)	----	2,12(7,0)
----	2,03(9,1)	----	2,03(6,3)	----	2,03(5,4)	----	2,02(6,3)
----	1,94(8,3)	----	1,94(8,3)	----	1,93(7,5)	----	1,94(8,7)
----	1,88(8,8)	----	1,88(8,3)	----	1,87(7,5)	----	1,88(9,6)
----	----	----	----	----	1,74(3,2)	----	----
----	1,70(7,1)	----	1,70(5,8)	----	1,70(5,3)	----	1,70(6,5)
----	1,62(11)	----	1,62(9,5)	----	1,61(7,1)	----	1,61(7,1)
----	1,55(7,9)	----	----	----	----	----	----
----	1,54(9,3)	----	1,54(6,8)	----	1,53(4,8)	----	1,53(6,6)
----	----	----	1,50(5,6)	----	1,50(5,4)	----	1,50(7,5)
----	1,44(8,7)	----	1,44(7,3)	----	1,43(5,3)	----	1,43(6,6)
----	1,40(10)	----	1,40(5,2)	----	1,40(3,9)	----	----
----	1,38(6,7)	----	1,37(6,0)	----	1,37(5,6)	----	1,37(5,4)
----	----	----	1,35(5,4)	----	1,35(3,8)	----	----

T1 = temperatura do tratamento térmico igual a 1000°C;

T12 = temperatura do tratamento térmico igual a 1200°C;

Ar = tratamento térmico sob atmosfera de argônio;

O_2 = tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

Tabela V. Valores de d_{hkl} e intensidades relativas das amostras de sílica obtidas sob banho de ultra-som a 80 ou 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio.

d_{hkl} (I/I_o / %)

obtenção a 80°C				obtenção a 50°C			
$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar	$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar
----	4,23(6,4)	----	4,21(5,6)	----	4,23(4,6)	----	4,23(4,4)
----	4,03(100)	----	4,03(100)	----	4,03(100)	----	4,03(100)
----	----	----	3,90(3,9)	----	3,90(4,0)	----	3,90(3,5)
----	3,52(3,3)	----	----	----	3,49(2,6)	----	----
----	3,13(12)	----	3,13(9,7)	----	3,13(10)	----	3,13(11)
----	2,84(13)	----	2,84(12)	----	2,84(11)	----	2,84(13)
----	2,48(24)	----	2,48(22)	----	2,48(21)	----	2,48(22)
----	2,11(7,9)	----	2,11(5,8)	----	2,12(6,1)	----	2,11(6,3)
----	2,02(7,9)	----	2,02(6,1)	----	2,02(5,9)	----	2,02(5,8)
----	1,93(10)	----	1,93(7,9)	----	1,93(7,9)	----	1,93(9,2)
----	1,87(10)	----	1,87(7,9)	----	1,87(8,1)	----	1,87(8,8)
----	1,73(5,7)	----	----	----	1,73(4,0)	----	----
----	1,69(7,8)	----	1,70(5,5)	----	1,69(5,3)	----	1,69(6,3)
----	1,61(10)	----	1,61(7,9)	----	1,61(7,5)	----	1,61(8,1)
----	1,53(8,0)	----	1,53(5,7)	----	1,53(5,9)	----	1,53(6,0)
----	1,49(7,4)	----	1,49(6,4)	----	1,49(5,6)	----	1,49(7,3)
----	1,43(7,1)	----	1,43(6,2)	----	1,43(6,0)	----	1,43(6,3)
----	1,40(6,3)	----	1,40(4,6)	----	1,40(4,9)	----	1,40(5,3)
----	1,37(7,4)	----	1,37(5,1)	----	1,37(5,6)	----	1,37(5,7)
----	----	----	1,35(3,0)	----	1,35(4,0)	----	1,35(4,0)

T1 = temperatura do tratamento térmico igual a 1000°C;

T12 = temperatura do tratamento térmico igual a 1200°C;

Ar = tratamento térmico sob atmosfera de argônio;

O_2 = tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

Tabela VI. Valores de d_{hkl} e intensidades relativas das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80 ou 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio.

$d_{hkl}(I/I_o$ / %)							
obtenção a 80°C				obtenção a 50°C			
$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar	$T1O_2$	$T12O_2$	T1Ar	T12Ar
----	4,25(7,6)	----	4,26(8,9)	----	4,27(5,5)	----	4,21(6,3)
----	4,06(100)	----	4,06(100)	----	4,05(100)	----	4,05(100)
----	----	----	----	----	3,23(4,0)	----	3,24(6,1)
----	3,14(8,3)	----	3,15(9,3)	----	3,14(9,0)	----	3,14(11)
----	2,86(11)	----	2,86(12)	----	2,85(13)	----	2,85(14)
----	2,49(24)	----	2,49(29)	----	2,49(21)	----	2,48(23)
----	2,12(7,7)	----	2,12(7,6)	----	2,12(5,9)	----	2,12(8,7)
----	2,03(7,7)	----	2,03(8,5)	----	2,02(5,2)	----	2,03(8,6)
----	1,94(8,9)	----	1,94(11)	----	1,94(7,3)	----	1,93(11)
----	1,88(9,0)	----	1,88(9,7)	----	1,88(7,9)	----	1,87(9,9)
----	1,74(5,4)	----	----	----	1,74(2,8)	----	1,73(4,3)
----	1,70(6,0)	----	1,70(8,4)	----	1,70(4,8)	----	1,69(7,8)
----	1,61(8,6)	----	1,61(11)	----	1,61(6,7)	----	1,61(9,4)
----	----	----	----	----	1,57(3,0)	----	1,57(4,4)
----	1,54(7,0)	----	1,54(8,0)	----	1,53(5,7)	----	1,53(7,3)
----	1,50(6,6)	----	1,50(7,1)	----	1,50(4,7)	----	1,50(7,2)
----	1,43(8,6)	----	1,43(8,7)	----	1,43(5,5)	----	1,43(7,5)
----	1,41(6,6)	----	1,40(6,6)	----	1,40(4,0)	----	1,40(6,5)
----	1,37(6,1)	----	1,37(7,0)	----	1,37(4,0)	----	1,37(7,0)
----	1,35(6,4)	----	1,35(6,0)	----	1,35(3,0)	----	1,35(5,8)

T1 = temperatura do tratamento térmico igual a 1000°C;

T12 = temperatura do tratamento térmico igual a 1200°C;

Ar = tratamento térmico sob atmosfera de argônio;

O_2 = tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

Tabela VII. Valores de d_{hkl} e intensidades relativas para cristobalita e tridimita (JCPDS, 1994), ficha 39-1425 e ficha 42-1401, respectivamente.

cristobalita (G.P.: $P4_12_12$) ficha 39-1425			tridimita (G.P.: F) ficha 42-1401		
d_{hkl}	I/I_o/%	hkl	4,2847	93	220
4,0397	100	101	4,0802	100	004
3,1559	8	111	3,8015	68	222
2,8411	9	102	3,2417	48	420
2,4874	13	200	2,9611	11	224
2,4675	4	112	2,8523	9	600
2,1179	2	211	2,4812	35	040
2,0195	2	202	2,3824	21	240
1,9293	4	113	2,2977	19	226
1,8714	4	212	2,0771	12	442
1,6922	2	203	2,0384	11	008
1,6121	3	301	1,9594	14	820
1,5335	2	311	1,8272	9	626
1.4952	2	302	1,6852	8	446
1,4316	2	312	1,6193	10	840
1,3656	2	214	1,5921	11	262
1,3527	<1	321	1,5436	6	460
			1,4305	7	660
			1,4130	6	066
			1,3954	5	266
			1,3514	5	664

d_{hkl}	I/I_o/%	hkl

B.IV.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som a 50 e 80°C e tratadas termicamente nas temperaturas de 200 a 1400°C em intervalos de 200°C sob atmosfera de ar estático ou fluxo de argônio, estão agrupados nas Figuras 25-32. Estão representados apenas os espectros das amostras de sílica contendo crômio devido à semelhança destes com os espectros das amostras de sílica. Nas Tabelas VIII-XV estão as atribuições tentativas e os números de onda correspondentes às absorções apresentadas pelas amostras.

Os espectros apresentam bandas de estiramento (ν) e deformação (δ) típicos de água nas regiões de 3750-3000 cm^{-1} e de 1640 cm^{-1}. Nesta região de maior energia estão incluídos as seguintes freqüências (ν_{OH}): em ~3750 cm^{-1} ν_{OH} do grupo silanol livre (SiOH livre); em ~3660 cm^{-1} ν_{OH} do grupo silanol estruturado (SiOH estruturado); e em ~3475 cm^{-1} ν_{OH} da água (H_2O). O pico na região de 470 cm^{-1} refere-se à δ_{OSiO}, sendo que o ν_{Cr-O} (Avena e colaboradores, 1996) se ocorrer, deve estar encoberto pela banda δ_{OSiO}.

Os espectros das amostras tratadas a temperaturas inferiores a 1000°C são típicos de sílica não cristalina. A banda larga e intensa na região de 1300-950 cm^{-1} é atribuída ao $\nu_{as\ Si-O\ e\ Si-O-(Si);}$ o ν_{asCr-O} (Ratnasamy e Léonard, 1972), esperado na região de 1200-1100 cm^{-1}, se ocorrer deve estar encoberto pelos $\nu_{as\ SiO}$ e $\nu_{as\ SiOSi}$. O pico na região de 960 cm^{-1} é atribuído ao ν_{asSiO-} e o pico em 805 cm^{-1} é atribuído ao ν_{sSiO}.

No entanto, os espectros das amostras tratadas em temperaturas de 1000 a 1400°C são típicos de cristobalita, pois apresentam uma banda fina em 625 cm^{-1} atribuída ao ν_{SiO} (Balayan e colaboradores, 1982) e não é observada a banda de estiramento SiO^-. As atribuições das bandas referentes à sílica foram realizadas por comparações com os dados obtidos por Balayan e colaboradores (1982), Etchepare (1970), Nakamoto (1978) e Lazarev (1972).

A formação de fases cristalinas nas amostras aquecidas a temperatura de 1000 a 1400°C é responsável pelo deslocamento da banda de $\nu_{as\ Si-O}$ e $\nu_{as\ Si-O-(Si)}$ para região de energia menor de 1100 a 900 cm^{-1}. A largura à meia altura (estimada qualitativamente) desta banda é menor para as amostras tratadas nas temperaturas

de 1200 e 1400^{o}C do que para as amostras submetidas às temperaturas de 200 a 1000^{o}C em intervalos de 200^{o}C. Com o aumento da temperatura e cristalização da sílica, os grupos Si-O e Si-O-Si ficam mais organizados na rede, resultando no estreitamento destas bandas.

O deslocamento da banda de ν_{sSiO} da região de 800 cm^{-1} para 790 cm^{-1} das amostras de sílica tratadas a 1000^{o}C, sugere que nessa temperatura inicia-se a formação de cristobalita. E o aparecimento da banda em 625 cm^{-1} nas amostras aquecidas nas temperaturas de 1200 e 1400^{o}C indica a formação da fase cristobalita. Com a formação de fases cristalinas nas amostras pode-se observar nos espectros que a banda de δ_{O-Si-O} na região de 470 cm^{-1} é deslocada para região de maior energia. Este deslocamento de banda é mais nítido para as amostras submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático do que sob atmosfera de argônio.

A banda atribuída ao ν_{asSiO-} na região de 960 cm^{-1} indica o início da organização de fases cristalinas, devido a diminuição desta banda com o aumento da temperatura do tratamento térmico. O início de formação de fases cristalinas nas amostras de sílica contendo crômio foi acompanhado pela razão das áreas das bandas integradas do espectro medido em % de absorbância das amostras sem tratamento térmico e das aquecidas nas temperaturas de 200 e 400^{o}C, representadas pelos histogramas nas Figuras 33-36. As bandas monitoradas foram as atribuídas a δ_{O-Si-O}, ao ν_{sSiO} e ao $\nu_{as\ SiO-}$ em relação a banda atribuída ao $\nu_{as\ Si-O}$ e $_{Si-O-(Si)}$. Observa-se que a banda de $\nu_{as\ SiO-}$ diminui com o aumento da temperatura, enquanto as bandas de δ_{O-Si-O} e de ν_{sSiO} permanecem inalteradas, devido a diminuição dos grupos iônicos superficiais da sílica para a formação do polímero SiO_2. Nos espectros das amostras submetidas a tratamento térmico acima de 600^{o}C não se observa esta banda, provavelmente acima desta temperatura todos os grupos iônicos superficiais da sílica já foram eliminados.

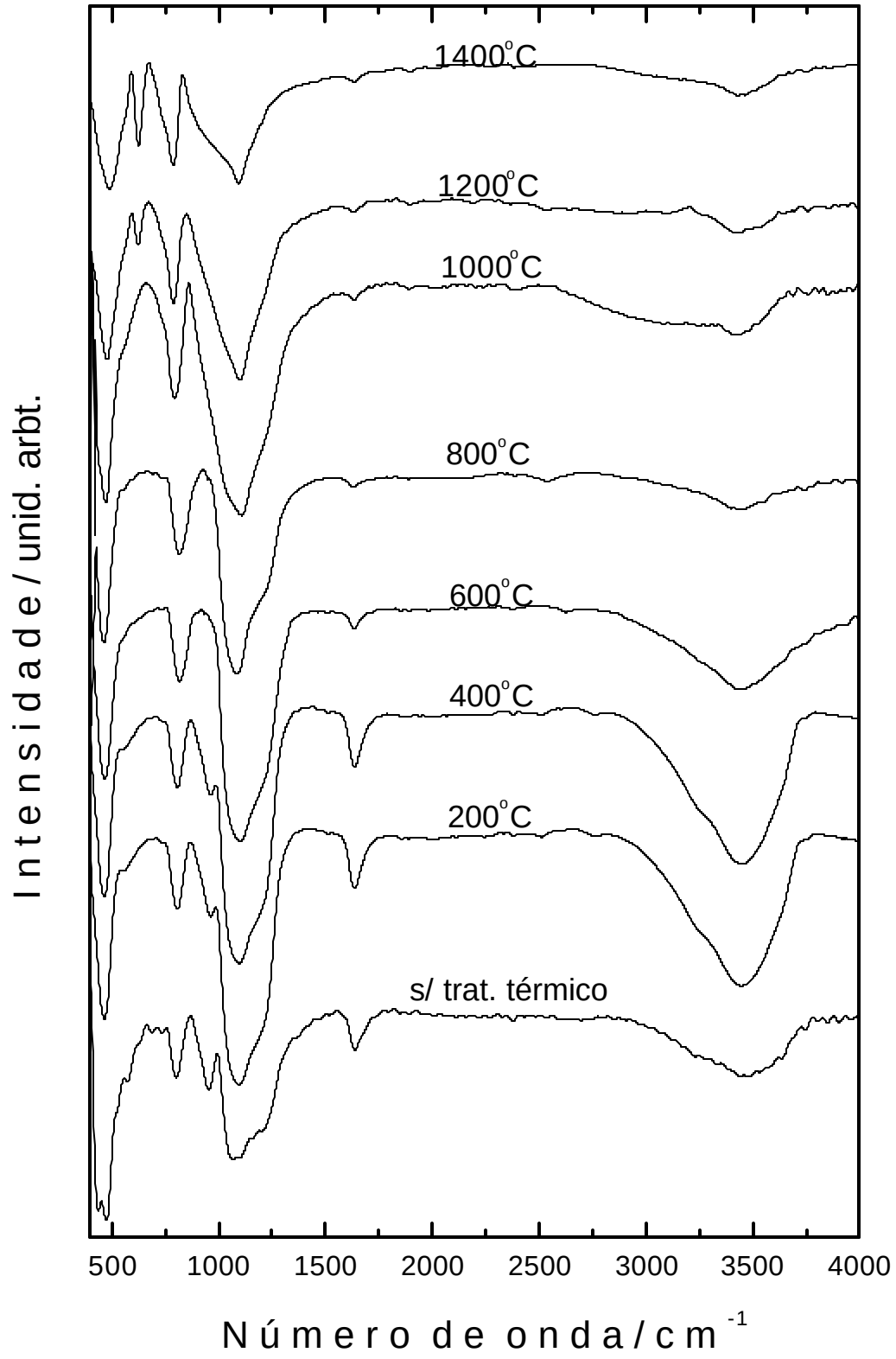


Figura 25. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

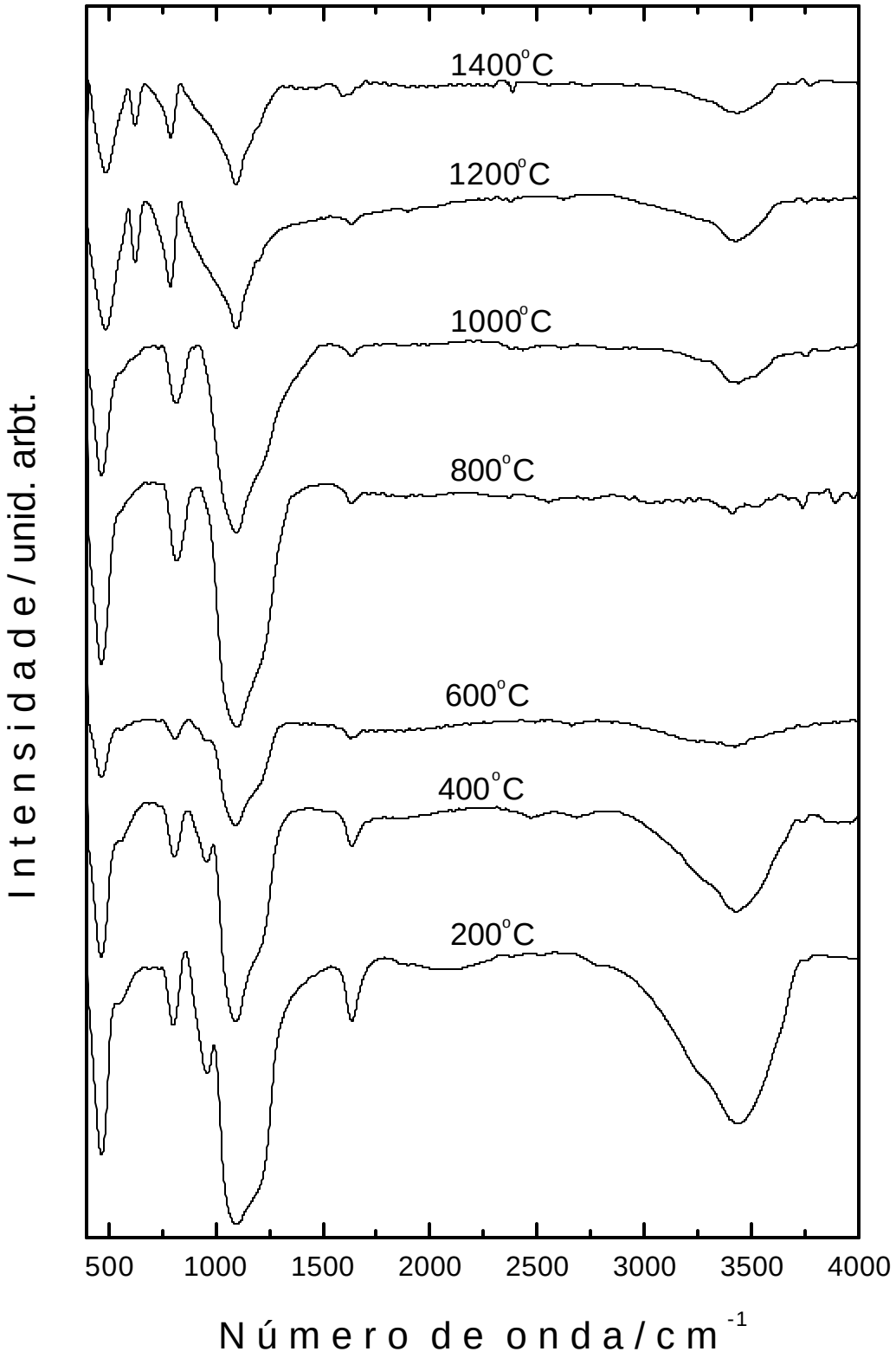


Figura 26. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

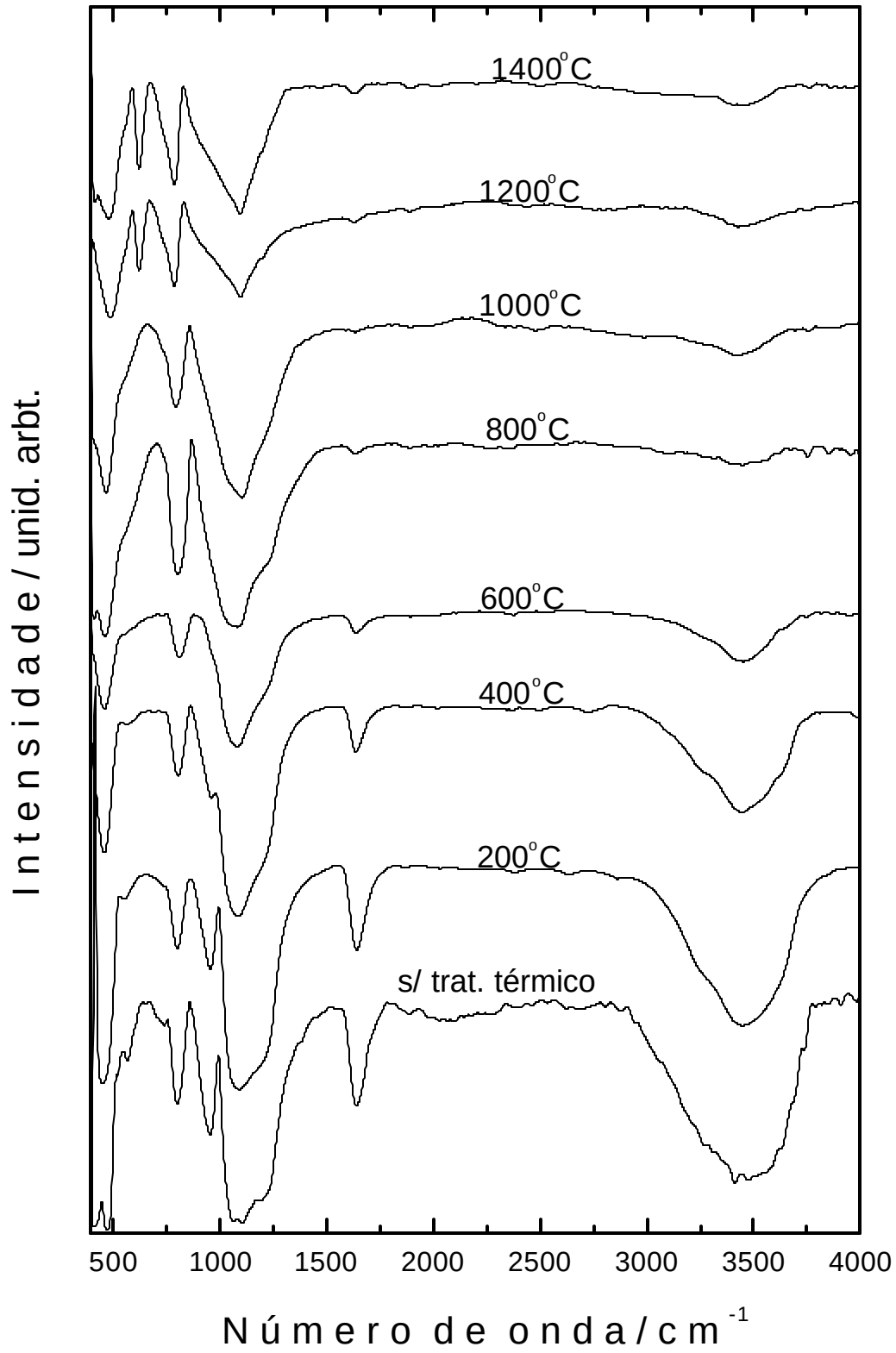


Figura 27. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

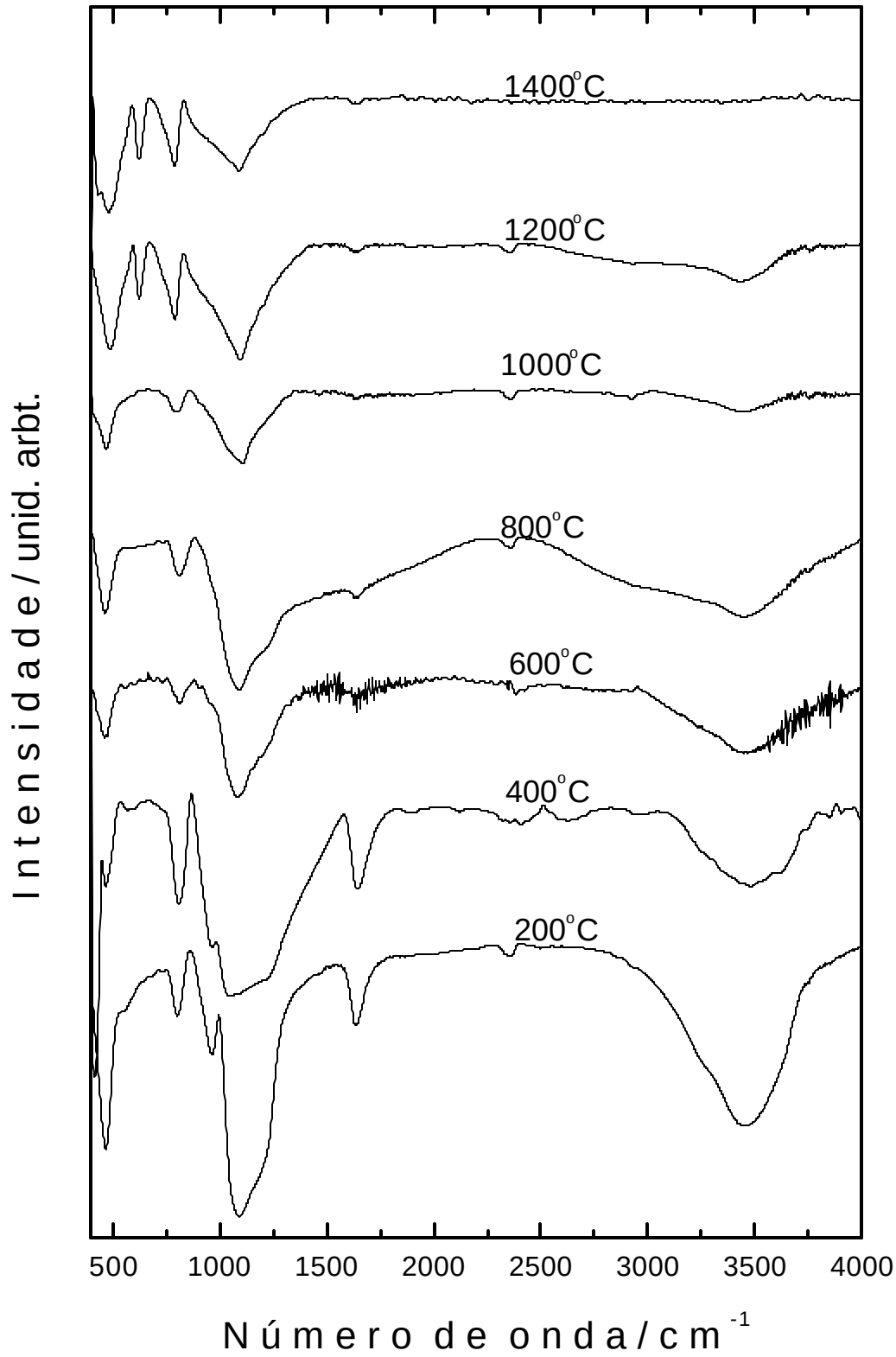


Figura 28. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

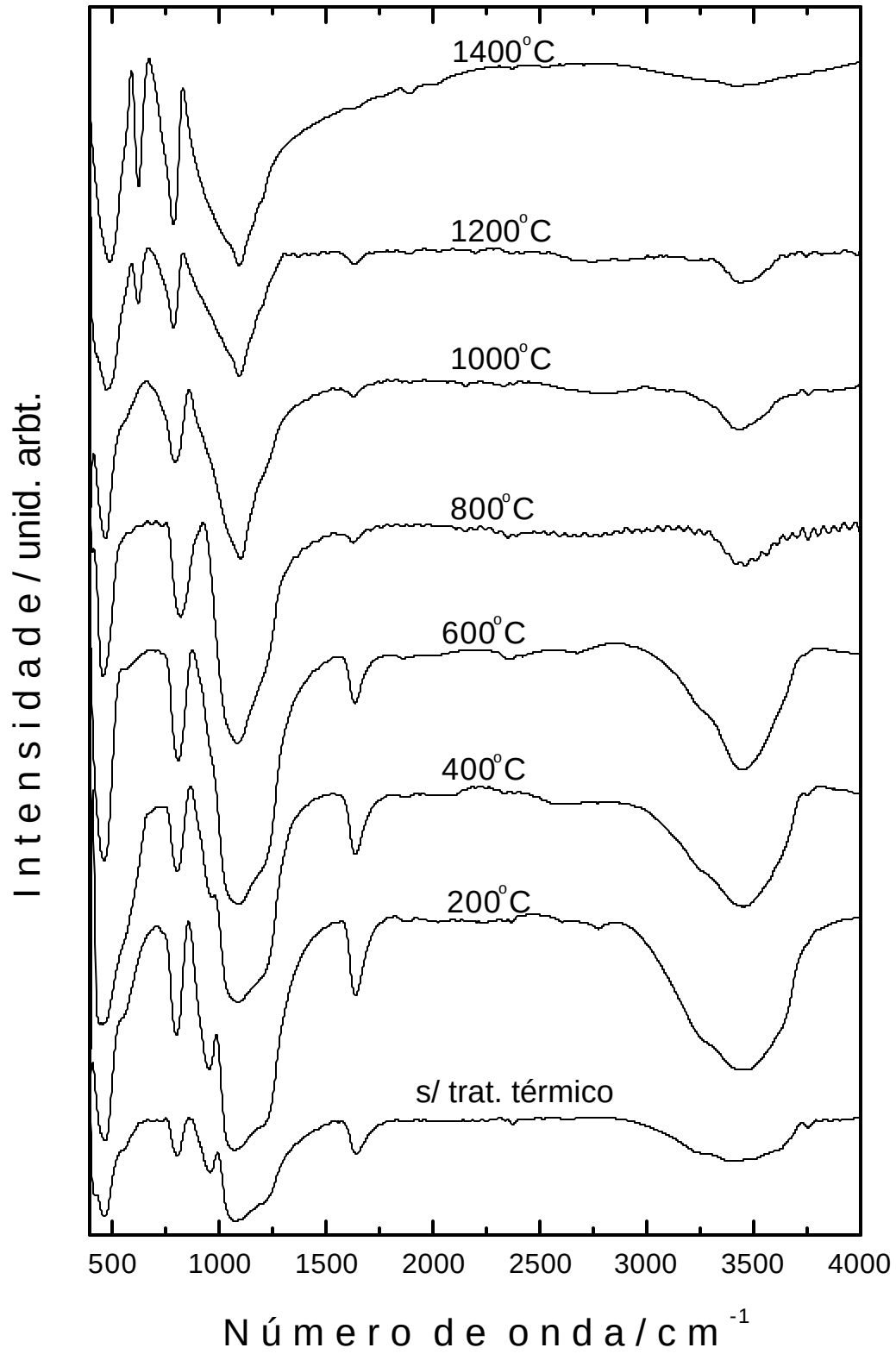


Figura 29. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

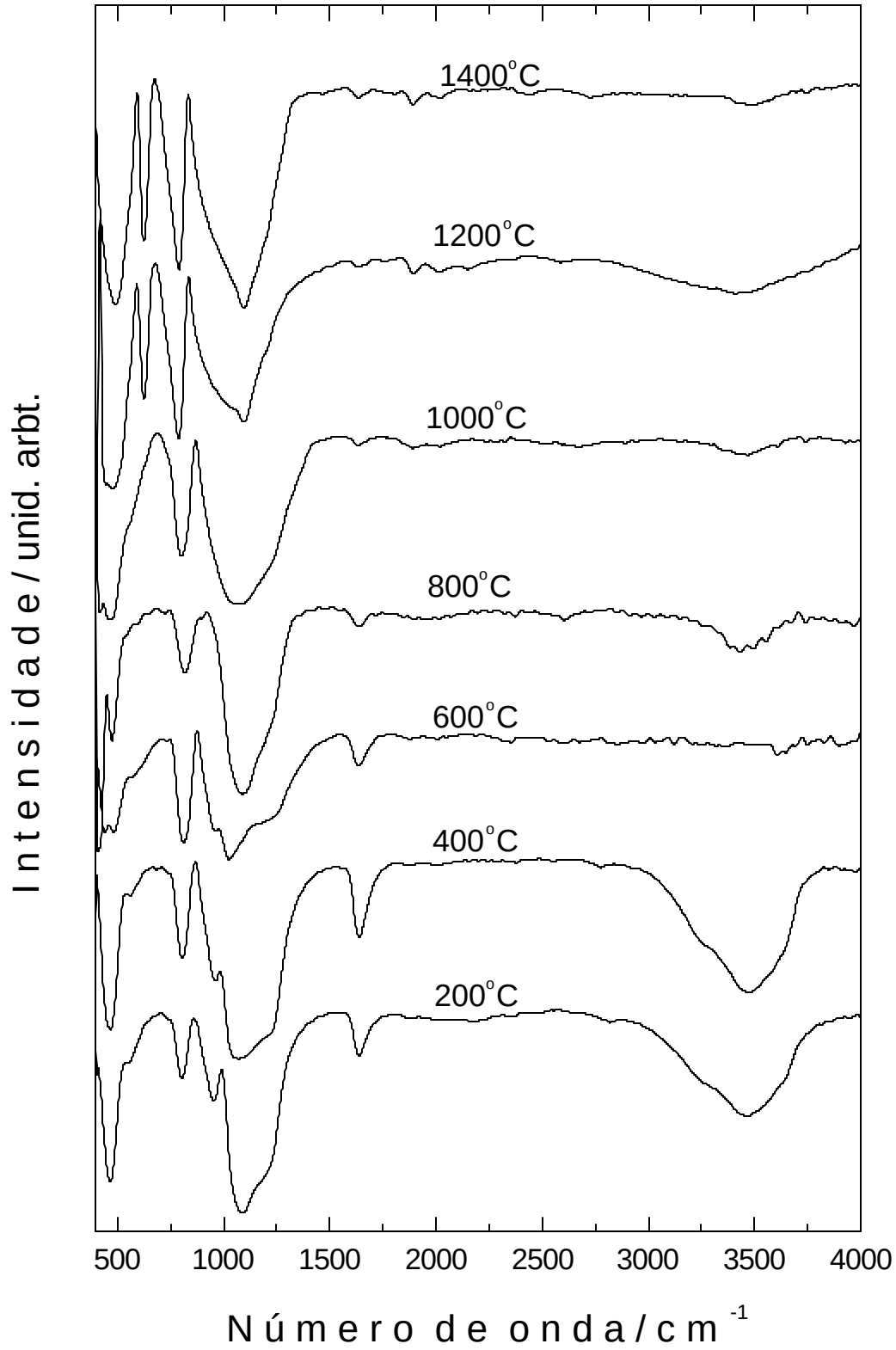


Figura 30. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

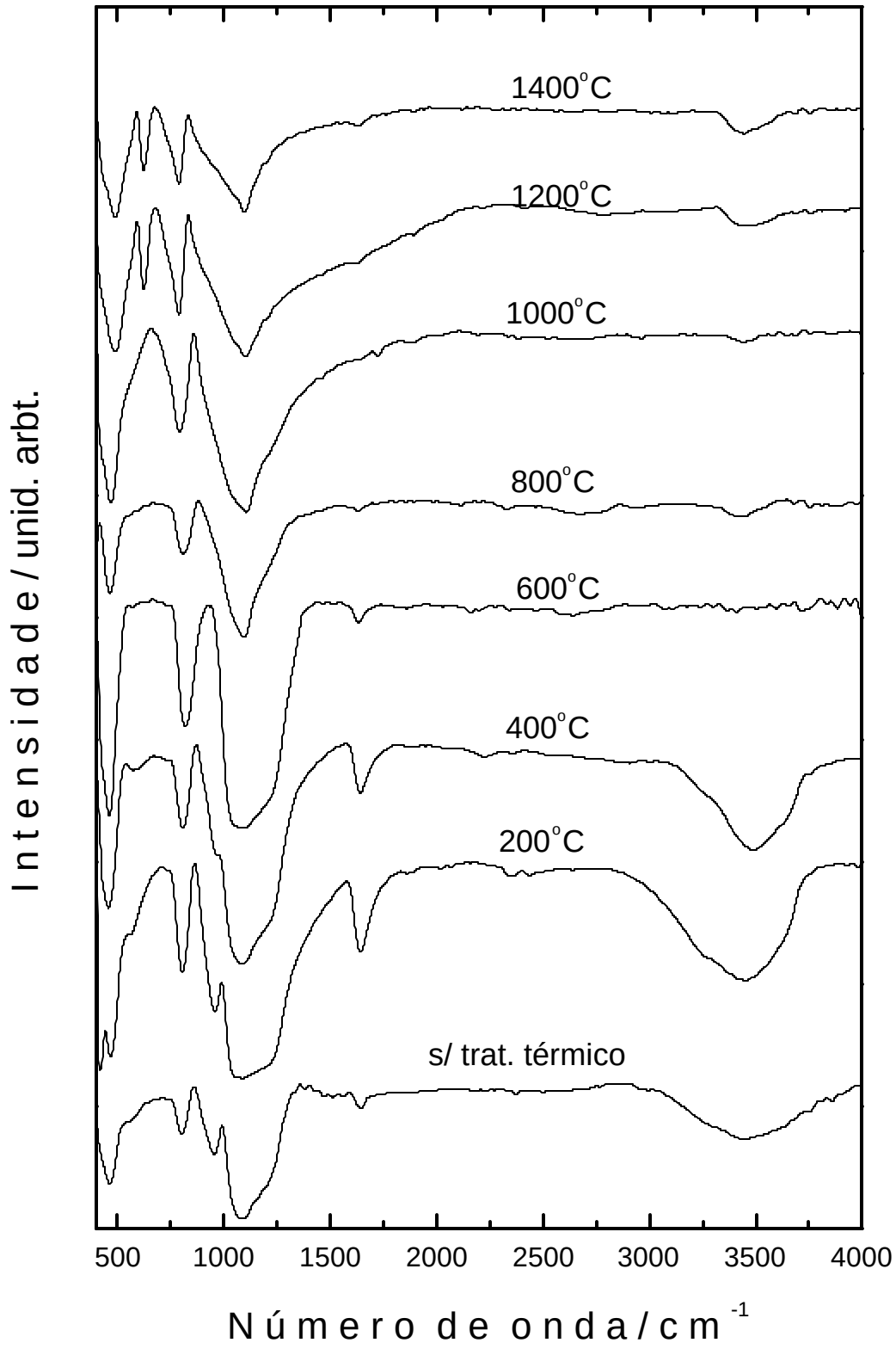


Figura 31. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

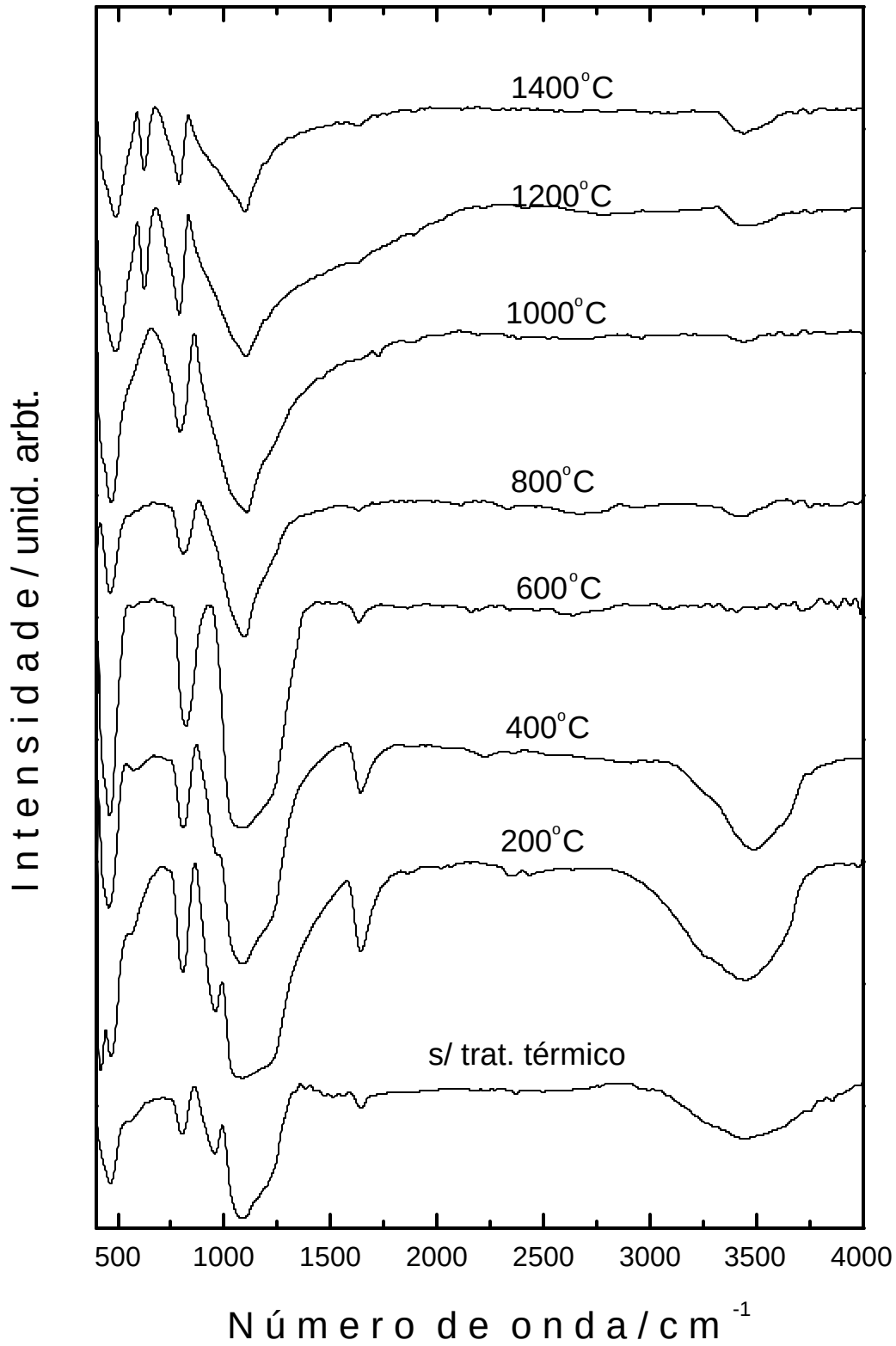


Figura 32. Espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

Tabela VIII. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
**	476	---	801	955	1250-950	1638	3600-3000
200	468	---	802	958	1250-950	1637	3600-3100
400	467	---	807	964	1300-1000	1637	3600-3400
600	468	---	818	---	1300-1000	1634	3650-3100
800	465	---	817	---	1250-950	1632	3550-3300
1000	473	---	795	---	1300-950	1635	3500-2800
1200	479	624	789	---	1250-1000	1631	3600-3200
1400	491	625	788	---	1250-1000	1635	3550-3150

*cristobalita; **amostra sem tratamento térmico.

Tabela IX. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
200	469	---	801	960	1300-1000	1634	3500-3100
400	468	---	807	958	1300-1000	1635	3500-3100
600	469	---	811	---	1250-1000	1629	3600-3100
800	468	---	818	---	1300-1000	1632	---------
1000	469	---	815	---	1250-950	1635	3500-3300
1200	489	625	788	---	1200-1000	1632	3500-3250
1400	489	624	790	---	1200-1000	1594	3550-3200

*cristobalita.

Tabela X. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
**s/t	477	---	803	958	1300-900	1640	3700-3000
200	452	---	803	958	---------	1642	3700-3100
400	461	---	806	964	1250-950	1639	3650-3150
600	463	---	812	---	1250-950	1639	3500-3200
800	465	---	805	---	1300-950	1635	3550-3200
1000	471	---	796	---	1300-1000	1636	3500-3100
1200	491	625	789	---	1250-1000	1629	3550-3100
1400	483	625	789	---	1250-1000	1632	3600-3300

*cristobalita; **amostra sem tratamento térmico.

Tabela XI. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
200	469	---	802	965	1200-1000	1637	3600-3200
400	469	---	809	966	1350-1000	1644	3700-3100
600	465	---	811	---	1300-1000	1639	3550-3300
800	469	---	812	---	1250-1000	1637	3600-3000
1000	469	---	795	---	1300-1000	----	3550-3250
1200	488	625	790	---	1250-950	1631	3600-3200
1400	482	624	789	---	1200-900	----	---------

*cristobalita.

Tabela XII. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
**s/t	465	---	806	960	1300-1000	1642	3600-3000
200	468	---	802	956	1300-1000	1639	3700-3150
400	464	---	806	969	1300-1000	1639	3600-3150
600	465	---	808	---	1300-1000	1637	3600-3200
800	460	---	821	---	1300-1000	1630	3600-3250
1000	471	---	796	---	1300-1000	1632	3600-3300
1200	475	624	789	---	1300-1000	1635	3600-3300
1400	491	625	789	---	1200-950	1620	3600-2900

*cristobalita; **amostra sem tratamento térmico.

Tabela XIII. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
200	467	---	803	955	1250-1000	1637	3700-3200
400	467	---	805	962	1350-1000	1638	3650-3200
600	484	---	812	962	1400-1000	1635	3700-3500
800	475	---	817	---	1300-1000	1635	3550-3300
1000	463	---	801	---	1300-1000	1630	3600-3350
1200	479	625	788	---	1200-950	1631	3700-3100
1400	492	625	790	---	1250-1000	1634	3550-3400

*cristobalita.

Tabela XIV. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
**s/t	466	---	812	949	1250-900	1642	3600-2900
200	470	---	806	960	1350-1000	1642	3650-3200
400	460	---	807	960	1300-1000	1641	3750-3250
600	464	---	819	---	1350-1000	1633	---------
800	467	---	809	---	1300-1000	1620	3600-3250
1000	472	---	792	---	1300-950	----	---------
1200	491	625	789	---	1300-1000	1628	3600-3300
1400	491	625	789	---	1200-1000	1631	3600-3300

*cristobalita; **amostra sem tratamento térmico.

Tabela XV. Número de onda e respectivas atribuições tentativas dos espectros IR das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	δ OSiO	*ν SiO	νs SiO	νas SiO^-	νas SiO e SiO(Si)	δ OH	ν OH
200	467	---	802	959	1300-1000	1639	3700-3100
400	464	---	806	965	1350-1000	1638	3700-3000
600	465	---	810	---	1300-1000	1640	3600-3200
800	471	---	813	---	1350-1000	----	---------
1000	473	---	794	---	1300-1000	1631	3550-3200
1200	491	625	789	---	1200-1000	1631	3550-3250
1400	492	625	790	---	1200-950	1630	3650-3300

*cristobalita.

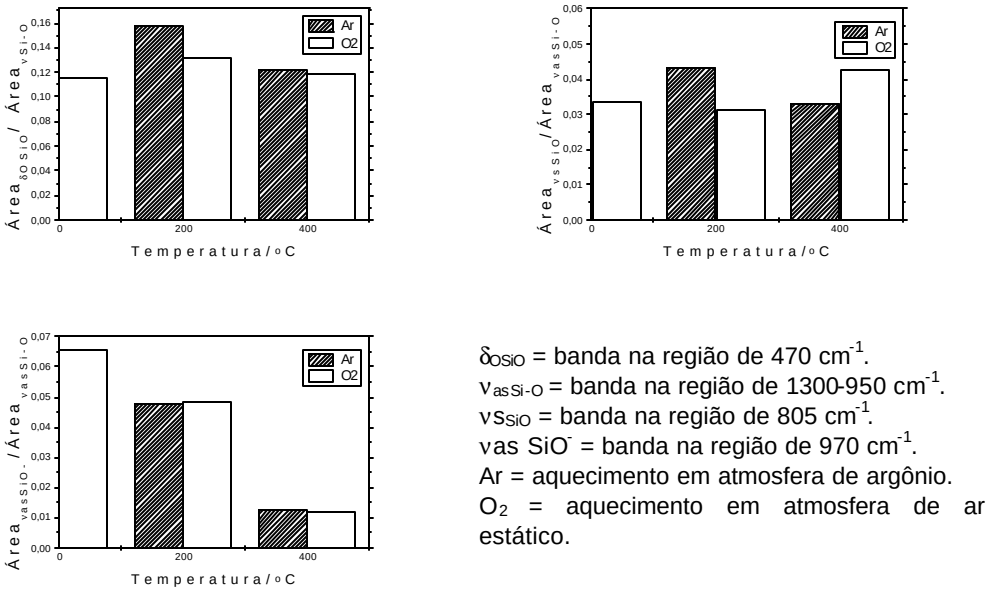


Figura 33. Histogramas de relações das áreas das bandas (δ O-Si-O / νas Si-O e Si-O-(Si)), (νs SiO / νas Si-O e Si-O-(Si)) e (νas SiO^-/ νas Si-O e Si-O-(Si)) das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C sem tratamento térmico e aquecidas nas temperaturas de 200 e 400°C.

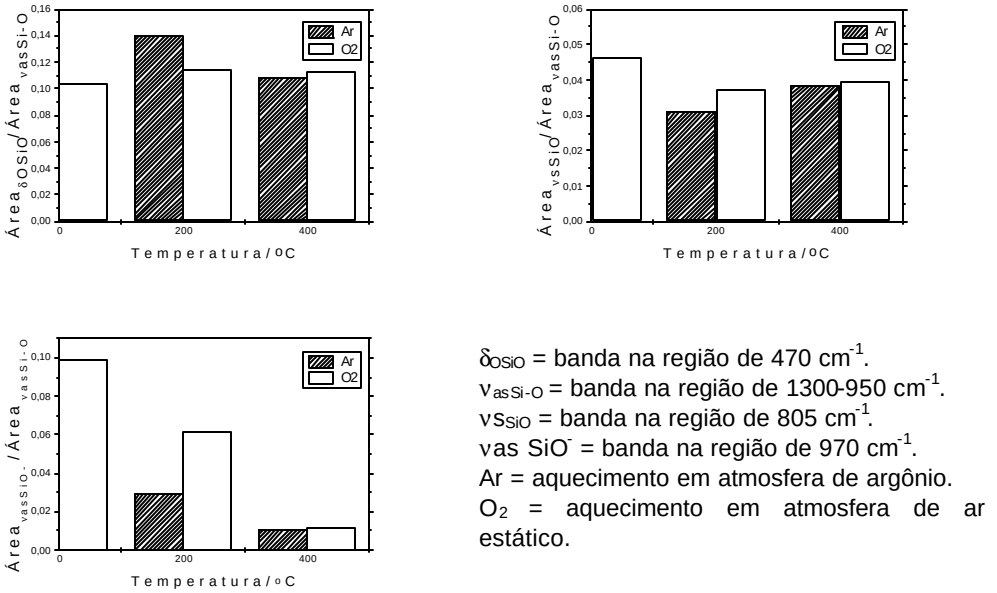
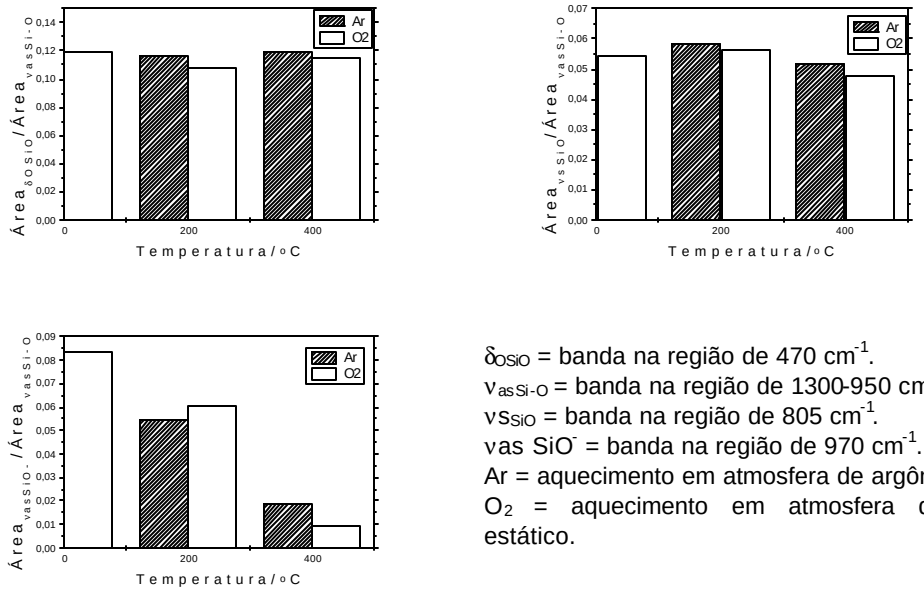
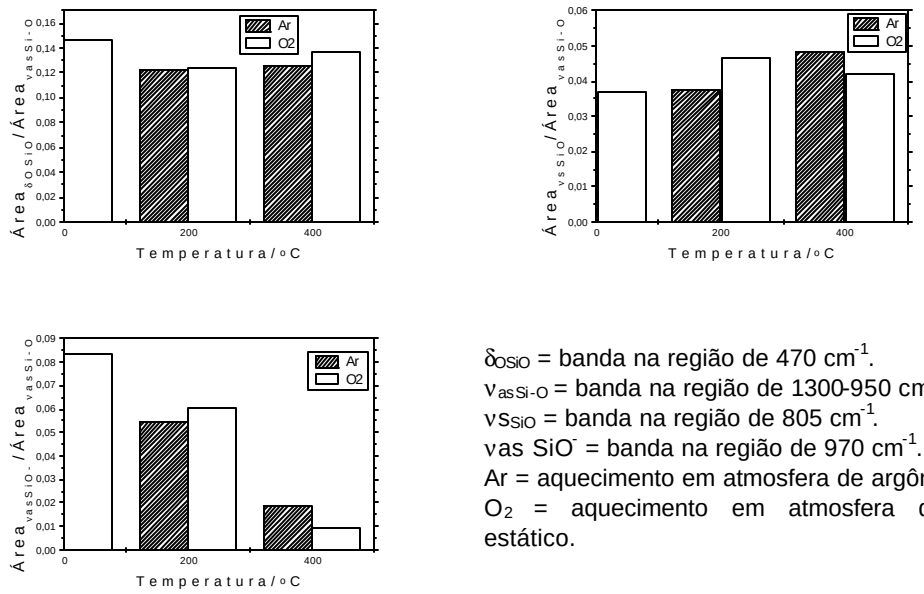


Figura 34. Histogramas de relações das áreas das bandas (δ O-Si-O / νas Si-O e Si-O-(Si)), (νs SiO / νas Si-O e Si-O-(Si)) e (νas SiO^-/ νas Si-O e Si-O-(Si)) das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C sem tratamento térmico e aquecidas nas temperaturas de 200 e 400°C.



δ_{OSiO} = banda na região de 470 cm^{-1}.
$\nu_{as\,Si\text{-}O}$ = banda na região de 1300-950 cm^{-1}.
νs_{SiO} = banda na região de 805 cm^{-1}.
$\nu as\ SiO^{-}$ = banda na região de 970 cm^{-1}.
Ar = aquecimento em atmosfera de argônio.
O_2 = aquecimento em atmosfera de ar estático.

Figura 35. Histogramas de relações das áreas das bandas (δ O-Si-O / νas Si-O e Si-O-(Si)), (νs SiO / νas Si-O e Si-O-(Si)) e (νas SiO^{-}/ νas Si-O e Si-O-(Si)) das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C sem tratamento térmico e aquecidas nas temperaturas de 200 e 400°C.



δ_{OSiO} = banda na região de 470 cm^{-1}.
$\nu_{as\,Si\text{-}O}$ = banda na região de 1300-950 cm^{-1}.
νs_{SiO} = banda na região de 805 cm^{-1}.
$\nu as\ SiO^{-}$ = banda na região de 970 cm^{-1}.
Ar = aquecimento em atmosfera de argônio.
O_2 = aquecimento em atmosfera de ar estático.

Figura 36. Histogramas de relações das áreas das bandas (δ O-Si-O / νas Si-O e Si-O-(Si)), (νs SiO / νas Si-O e Si-O-(Si)) e (νas SiO^{-}/ νas Si-O e Si-O-(Si)) das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C sem tratamento térmico e aquecidas nas temperaturas de 200 e 400°C.

B.IV.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas TG das amostras de sílica pura e dopada com crômio obtidas com aquecimento convencional e em banho de ultra-som, ambos a 80°C, estão nas Figuras 37-40. As curvas apresentam duas inflexões correspondentes às perdas de massa em dois intervalos de temperatura. O primeiro intervalo, entre as temperaturas de 80 a 120°C, é atribuído à saída de água da superfície da sílica. O segundo intervalo é compreendido entre as temperaturas de 200 e 800°C, cuja atribuição refere-se à perda suave e contínua dos grupos hidroxila de silanol. Não há definição da temperatura final desta segunda inflexão até a temperatura de 900°C, sugerindo que a saída dos grupos hidroxilas é um processo de baixa velocidade. As perdas de massa observadas nas Figuras 37-39 caracterizam-se pelos valores de 3,7 e 5,0% para o primeiro intervalo e 5,0% para o segundo intervalo, exceto a Figura 40 da amostra de sílica-crômio obtida em banho de ultra-som a 80°C, cujas perdas de massa são de 15% e 18% para os respectivos intervalos.

Comparando-se as curvas TG em função do método de obtenção da sílica-crômio, na presença ou ausência de ultra-som, observa-se que a amostra de sílica obtida sob aquecimento convencional apresenta menores perdas de massa referentes à saída de água adsorvida à superfície. Cerca de 3,7% para a amostra convencional em relação à 15% quando se utilizou ultra-som. Considerando-se a perda de massa total também constata-se o valor de 8,7% em relação a 33% para amostra obtida em ultra-som. Tanto a perda de massa referente à saída de água como a saída de hidroxila do grupo silanol dependem da superfície da sílica, do diâmetro médio e do volume de poros. A curva TG da amostra representada na Figura 37 (sílica pura) indica a maior perda de massa de água adsorvida e perda de hidroxila de mesma ordem de grandeza, volume de poros 0,27 cm^3 para $D < 0,1$ μm e 0,17 cm^3 para $D = 6,2$ μm, com área de superfície de 335 m^2g^{-1} (Tabela XVI). Os poros (0,1 μm) estão relacionados com 0,27% de volume de poros da amostra, enquanto que poros interpartículas (6,2 μm) referem-se ao volume de 0,17 cm^3. Já a curva da Figura 38, da sílica com crômio obtida nas mesmas condições convencionais, indica perda de massa próxima à sílica pura, 3,7%. Este resultado infere que a cadeia de crômio deve estar condensada preferencialmente na superfície da sílica e também dos poros, porque o crômio é uma espécie com elevada taxa de

decréscimo de carga parcial efetiva (Livage e colaboradores, 1988.) e o processo de condensação de espécies hidrolisadas é relativamente rápido. A reatividade das espécies de crômio diminui rapidamente e os produtos caracterizam-se como terminadores da cadeia de sílica. Poros de pequeno diâmetro, D < 0,1 μm, representam volume de 0,55 cm^3 enquanto que poros maiores, D = 7 μm, referem-se a 0,26 cm^3, com área de superfície de 117 m^2g^{-1}. A área de superfície da amostra de sílica pura aquecida convencionalmente (335 m^2g^{-1}) é muito maior do que a da sílica com crômio (117 m^2g^{-1}), justificando a exposição de água adsorvida na superfície, e portanto a maior porcentagem de perda de massa.

As superfícies específicas das amostras obtidas em banho a 80°C com ultra-som são de 485 m^2g^{-1} (sem crômio) e 430 m^2g^{-1} (com crômio). A Figura 40 indica elevada perda de massa devido à água adsorvida (14,8%) e saída de hidroxila de silanol (18%), valores bastante superiores aos obtidos para as demais amostras. Os volumes e os diâmetros de poros não são significantemente diferentes para explicar a perda de massa obtida devido à superfície de poros.

O perfil da curva TG representada na Figura 40 é diferente dos outros na medida em que o segundo intervalo está entre as temperaturas de 120 e 610°C, atingindo massa constante, caracterizando a formação de óxidos estáveis termicamente.

Tabela XVI. Diâmetro médio de poros e volume de intrusão de Hg das amostras.

Amostra	D/μm	$V_{int.}$/ccHg	D/μm	$V_{int.}$/ccHg	S/m^2g^{-1}
SiO_2 AC	< 0,1	0,27	6,2	0,17	335
SiO_2:Cr AC	< 0,1	0,55	7,0	0,26	117
SiO_2)))	< 0,1	0,60	2,1	0,21	485
SiO_2:Cr)))	< 0,1	0,40	2,1	0,16	430

ΔC = aquecimento convencional a 80°C;

))) = banho de ultra-som a 80°C;

D = diâmetro médio de poro;

$V_{int.}$ = volume de intrusão de mercúrio;

S = superfície específica.

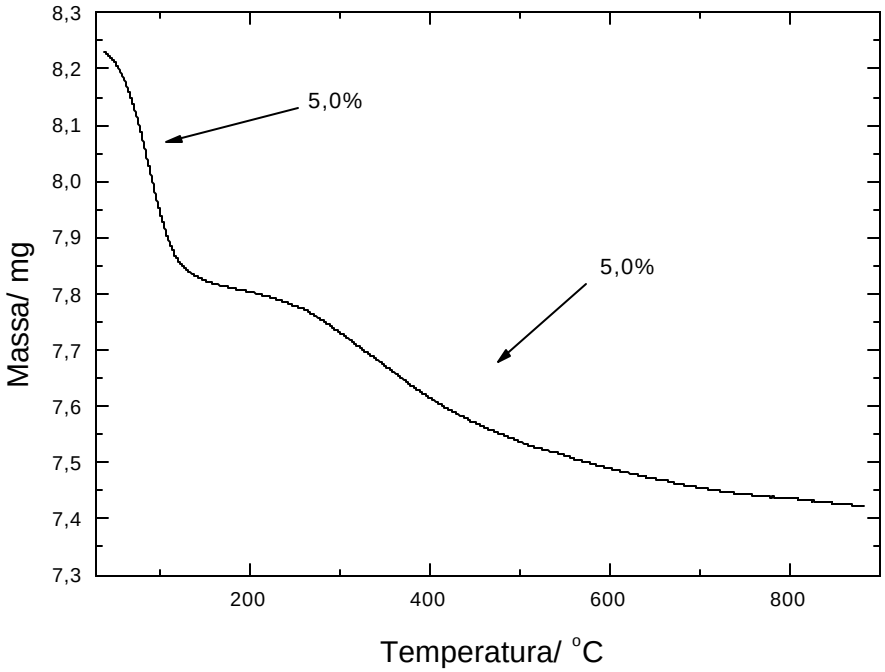


Figura 37. Curva TG de SiO_2 obtida sob aquecimento convencional a 80°C, utilizando-se cadinho de alumina, fluxo de ar sintético de 100 ml/min e velocidade de aquecimento de 20°C/min.

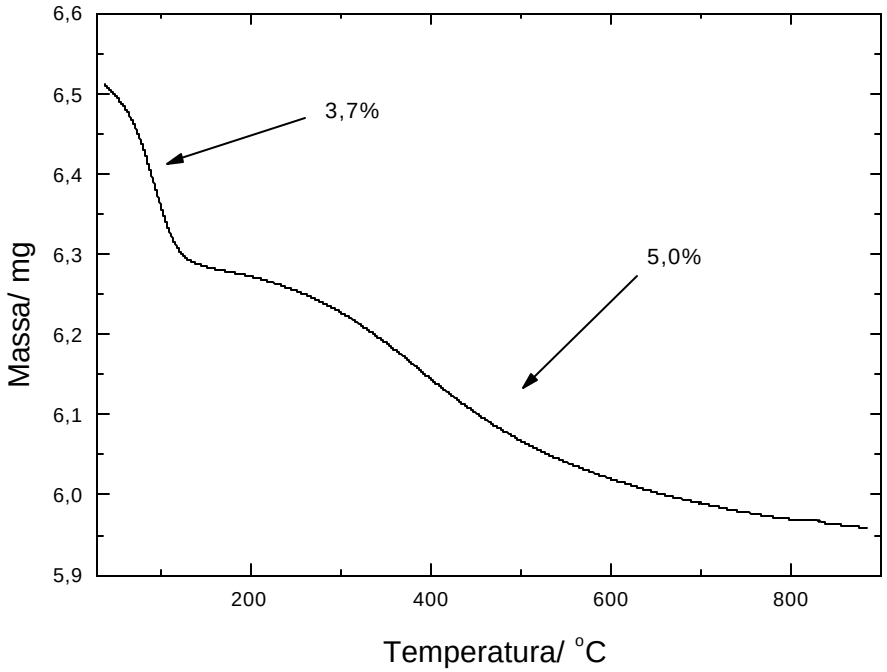


Figura 38. Curva TG de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 80°C, utilizando-se cadinho de alumina, fluxo de ar sintético de 100 ml/min e velocidade de aquecimento de 20°C/min.

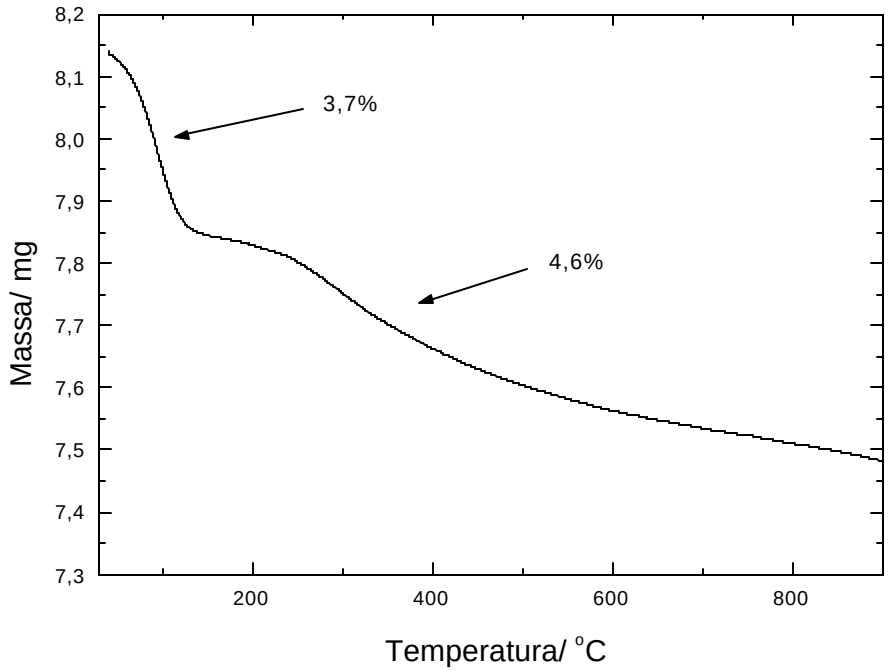


Figura 39. Curva TG de SiO_2 obtida sob banho de ultra-som a 80°C, utilizando-se cadinho de alumina, fluxo de ar sintético de 100 ml/min e velocidade de aquecimento de 20°C/min.

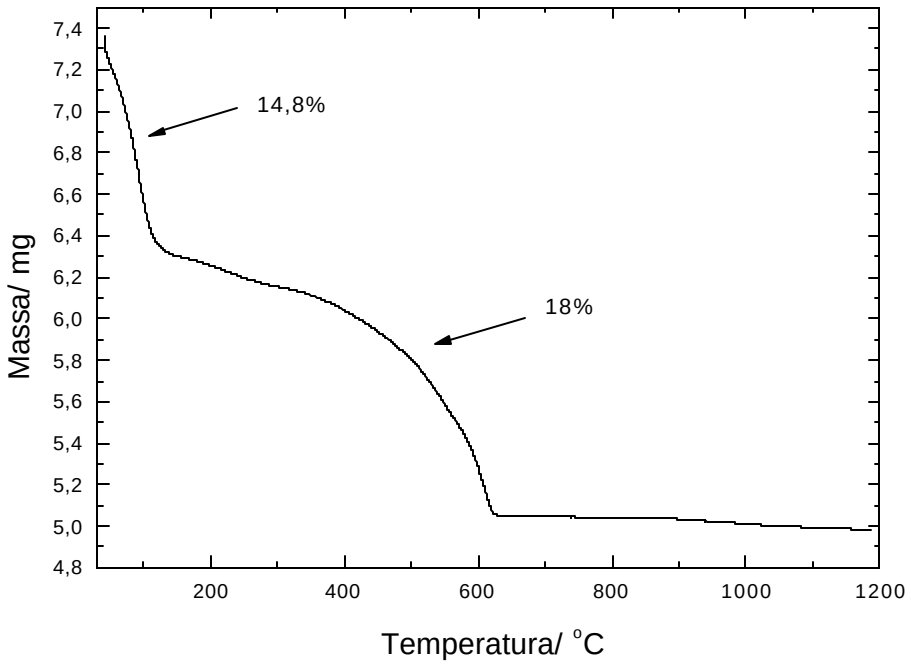


Figura 40 Curva TG de SiO_2:Cr obtida sob banho de ultra-som a 80°C, utilizando-se cadinho de alumina, fluxo de ar sintético de 100 ml/min e velocidade de aquecimento de 20°C/min.

B.IV.4. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

B.IV.4.1. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A substituição do Si^{4+} coordenado tetraedricamente no SiO_4^{4-} por Cr^{4+} é favorecida pela compensação de carga e pelo raio iônico, na substituição do Si^{4+} por Cr^{3+} não é favorecida pois a diferença de raio iônico é maior e há necessidade de compensação de carga. Na literatura há um grande número de resultados de absorção e de emissão do Cr^{4+}, no entanto nem sempre com atribuições concordantes. Na Tabela XVII extraída de Moncorgé e colaboradores (1994) estão relacionadas a transição do nível fundamental $^3A_2$ para o primeiro nível excitado $^3T_2$ (notação T_d) e a emissão deste nível para o fundamental que ocorrem em alguns cristais dopados com Cr^{4+}, ver diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para o íon d^8 octaédrico representado na Figura 12.

Tabela XVII. Transição do nível fundamental $^3A_2$ para o primeiro nível excitado $^3T_2$ (notação T_d) e a emissão deste nível para o fundamental que ocorrem em alguns cristais dopados com Cr^{4+}.

Fórmula	estrutura cristalina	posição da linha zero fonon do $^3T_2$/ cm^{-1}	região de emissão (posição do pico)/nm
Mg_2SiO_4	olevina:forsterita	9174	1000-1500 (1150)
$Ca_2Al_2SiO_7$	gelenita	nenhuma linha	1000-1700 (1200)
$Ca_2Ga_2SiO_7$	gelenita	nenhuma linha	1000-1700 (1250)
Y_2SiO_5		8709	1050-1650 (1225)
$LiNbGeO_5$	silimanita		1100-1800 (1370)
$Y_3Al_5O_{12}$	granadas	7815	1100-1800 (1380)
$Y_3Ga_5O_{12}$			1200-1800 (1480)
$Gd_3Sc_2Ga_3O_{13}$			1250-1850 (1520)
Zn_2SiO_4	fenacita		1100-1750 (1400)

Hömmerich e colaboradores (1994) prepararam vidros de silicato de alumínio e cálcio dopados com crômio sob atmosfera redutora, ou fracamente oxidante, ou

fortemente oxidante. As bandas de emissão centradas em 950 e 705 nm para o vidro preparado sob atmosfera redutora quando excitado em 532 nm foram atribuídas às transições $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ e $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ do Cr^{3+} ver diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para o íon d^3 octaédrico representado na Figura 11. A emissão centrada em 1350 nm dos vidros preparados tanto sob atmosfera fortemente como fracamente oxidantes quando excitados em 532 nm foram atribuídas à presença do Cr^{4+} em sítios tetraédricos.

Em sítios de simetria T_d a transição $^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ é permitida por dipolo elétrico e a transição $^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ é proibida por mecanismo de dipolo elétrico que pode ser parcialmente permitida com a distorção do tetraedro. A Figura 41 apresenta os desdobramentos dos estados fundamental ($^3A_2$ (e^2)) e excitados ($^1E(e^2)$ e $^3T_2(e^1t_2{}^1)$) de menor energia para cátions d^2 em coordenação tetraédrica. A transição eletrônica do $^1E \rightarrow {}^3A_2$ dentro da configuração e^2 corresponde à inversão de um spin e leva a uma energia de repulsão de Coulomb menos favorável de 8B + 2C (limite de campo fraco sendo B e C parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah) acima do estado fundamental. A natureza do estado excitado de menor energia é de importância crucial para as propriedades luminescentes de materiais inorgânicos dopados com íons d^2. Este termo de menor energia depende da razão de 10Dq/(8B+2C). O valor de 10Dq aumenta na seguinte ordem Cr^{4+}, Mn^{5+} e Fe^{6+}, enquanto os valores de B e C diminuem nesta mesma ordem, Reinen e colaboradores (1997).

Moncorgé e colaboradores (1994) comparando os valores de Dq/B das espécie $CrO_4{}^{4-}$ e $MnO_4{}^{5-}$ em matrizes inorgânicas concluíram que estes variam de 1,2 a 1,6 para o Cr^{4+} e 1,9 a 2,2 para Mn^{5+}, portanto a emissão observada nas matrizes dopadas com crômio é uma transição permitida por spin ($^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$), enquanto nas matrizes dopadas com manganês a transição é proibida por spin ($^1E \rightarrow {}^3A_2$) (Figura 12).

O espectro de luminescência à temperatura ambiente do $Ba_2SiO_4:MnO_4{}^{3-}$ estudado por Ferracin e colaboradores (1997) apresenta uma banda fina de emissão atribuída à transição $^1E \rightarrow {}^3A_2$ e estrutura vibrônica. A emissão $^1E \rightarrow {}^3A_2$ apresenta um dubleto devido à separação do nível excitado ($\Delta E = 119\ cm^{-1}$). Esta separação resulta da distorção nos tetraedros do Ba_2SiO_4 (grupo espacial Pmcn). A distorção T_d (δ) ou o desvio médio dos ângulos do tetraedro é 1,8°, podendo ser ajustado numa simetria C_s. Comparando-se com apatitas de bário e de estrôncio o valor de

separação do estado excitado é 67 e 148 cm^{-1} para valores de distorção Td observados 1,6° e 1,9°, respectivamente. A estrutura vibrônica observada foi atribuída principalmente ao modo vibracional do MnO_4^{3-}, ν_2(E) (331 cm^{-1}) indicando efeito Jahn-Teller dinâmico.

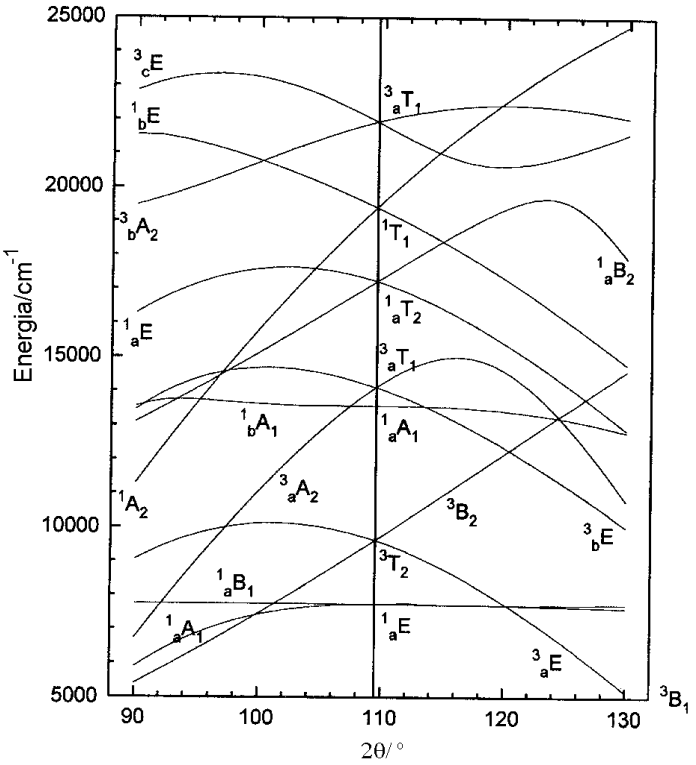


Figura 41. Diagrama de energia do Cr(IV) tetra-oxo-coordenado ($^3B_1(e^2)$ estado fundamental), mostrando a dependência no ângulo de distorção 2θ (geometria D2d) (10Dq = 9620 cm^{-1}; B = 480 cm^{-1}; C/B = 4,2) adaptado de Reinen e colaboradores (1997).

Como a estrutura do Ba_2SiO_4 é conhecida e sabendo-se que a substituição do Si^{4+} pelo Mn resulta na formação da espécie MnO_4^{3-}, com emissão no IR para servir como modelo de emissão de Cr^{4+} obteve-se o Ba_2SiO_4:Cr, cuja estrutura deve estabilizar o CrO_4^{4-}. Os resultados espectroscópicos para este material estão discutidos no Anexo I.

Os LS de algumas amostras de SiO_2:Cr estão nas Figuras 42-47. Nestas figuras agrupou-se os LS pelos efeitos: temperatura do tratamento térmico (SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1400°C) (Figuras 42-43); atmosfera utilizada no tratamento térmico (SiO_2:Cr

obtida sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas nas temperaturas de 1200°C sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio) (Figuras 44-45); e método de obtenção das amostras (SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som nas temperaturas de 50 e 80°C e aquecidas na temperatura de 1200°C sob atmosfera de ar estático (Figuras 46-47).

Os LS (temperatura ambiente e de nitrogênio líquido) das amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1400°C sob atmosfera de ar estático são em parte parecidos com os LS do Ba_2SiO_4:Cr. A banda fina próxima de 7300 cm^{-1} é atribuída a transição $^1E \rightarrow {}^3A_2$ (notação Td) proibida por spin, o alargamento observado, do lado de maior energia, é atribuído à transição $^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2$, com máximo de emissão em aproximadamente 8100 cm^{-1}. O dubleto 7377 e 7252 cm^{-1} com diferença em energia igual a 125 cm^{-1} é atribuído à distorção do tetraedro, resultando na separação do estado excitado ^1E. O pico em 7066 cm^{-1} ($\Delta E = 234\ cm^{-1}$) pode ser atribuído à progressão vibrônica relativa ao modo de deformação $\nu_2(E)$ do CrO_4^{4-}. Os ombros na região de 7000-6000 cm^{-1} devem envolver os múltiplos de $\nu_2(E)$. Comparando-se os espectros obtidos à temperatura ambiente e de N_2 líquido observa-se que na primeira as bandas são mais finas, não apresentado a banda larga na região de energia maior como aquela dos espectros obtidos à temperatura de N_2 líquido. Este comportamento reforça a atribuição de que sob a cauda está a transição $^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2$ proibida por dipolo elétrico que se intensifica à baixa temperatura. Isto ocorre porque as coordenadas de configuração dos dois estados excitados devem ter seus mínimos muito próximos em energia, sendo em energia o $^3T_2$ pouco acima de ^1E. (Figura 13 entre a e b). A progressão vibrônica também é mais evidente à temperatura de N_2 líquido. A ordem de intensidade decrescente 1000 > 1200 > 1400 à temperatura de N_2 líquido, Figura 43, pode ser explicada por dois fatores. A intensidade pode estar relacionada com a diminuição da concentração de Cr^{4+} com o aumento da temperatura do tratamento térmico de 1000 para 1400°C e essa ordem pode também pode estar relacionada com a relaxação das regras de seleção. A 1000°C ainda está se iniciando a cristalização de SiO_2 e o Cr^{4+} está em simetria baixa, relaxando as transições proibidas e aumentando a intensidade das mesmas. Com a cristalização a simetria do Cr^{4+} aumenta e as intensidades das transições diminuem. Ã temperatura ambiente a supressão por concentração e por processo multifonon é mais efetiva do

que à temperatura de N_2 líquido. A intensidade de emissão é função da concentração de Cr^{4+} e da temperatura do tratamento térmico. A temperatura e a ordem de concentração de Cr^{4+} é provavelmente decrescente na mesma ordem da intensidade de emissão de Cr^{4+}, ou seja a intensidade de emissão diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 1000°C para 1400°C. Como a 1000°C a concentração de Cr^{4+} é maior, a supressão por concentração e por multifonon envolvendo a vibração SiOH também é maior, a intensidade à temperatura ambiente é a menor devido ao maior número de defeitos. No caso das temperaturas de 1200 e 1400°C o sistema é cristalino minimizando defeitos e processos multifonon, observa-se nos espectros de emissão à temperatura ambiente o aumento da intensidade de emissão na seguinte ordem de temperatura de tratamento térmico (1200 > 1400 > 1000°C), Figura 42.

Comparando-se o efeito da atmosfera utilizada no tratamento térmico para a amostra de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico a 1200°C, observa-se pelos LS obtidos à temperatura ambiente e a temperatura de N_2 líquido (Figura 44-45) que a amostra aquecida sob atmosfera de argônio possui banda de emissão mais intensa, provavelmente porque tanto o processo de oxidação como o de redução do crômio devem ser retardados em atmosfera de argônio; este processo mais lento favorece a estabilização do CrO_4^{4-} durante a substituição do Si^{4+} pelo Cr^{4+}. Uma outra interpretação é que o argônio inibe a formação de Cr^{4+}. Com a concentração de Cr^{4+} menor, não há supressão da luminescência, como no caso de utilização de ar que deve favorecer o aumento da concentração de Cr^{4+} e promover a supressão da luminescência por concentração, esta segunda hipótese é menos provável de ter ocorrido. Na medida realizada a temperatura de N_2 líquido ocorre um fato curioso. Fez-se vácuo no Dewar para evitar a condensação de água nas janelas de quartzo. Observou-se que na amostra obtida sob aquecimento convencional 50°C e aquecida a 1200°C, sob atmosfera de argônio, o vácuo realizado inicialmente aumentou a intensidade de emissão e em seguida ocorreu a diminuição da mesma. A interpretação deste fenômeno requer ainda outros experimentos. A banda larga que ocorre em energia maior no espectro de emissão obtido a 77K na ausência de vácuo da amostra obtida sob atmosfera de argônio é atribuída o efeito Raman de água condensada nas janelas do Dewar.

Os LS medidos à temperatura ambiente e a 77K representados nas Figuras 46-47, relacionam os métodos de obtenção de SiO_2:Cr. Os LS das amostras obtidas sob banho de ultra-som possuem banda de emissão mais intensa do que os LS das amostras obtidas sob aquecimento convencional. Provavelmente a maior condensação do sistema (SiO_2:Cr) deve favorecer a formação da ligação Si-O-Cr facilitando a estabilização do CrO_4^{4-} com o tratamento térmico de 1200°C. Os LS obtidos a 77K das amostras obtidas a 80°C apresentam banda de emissão mais intensa do que os LS das amostras obtidas a 50°C, enquanto que para os LS obtidos à temperatura ambiente este resultado é o contrário. O fato da intensidade de emissão à temperatura ambiente das amostras obtidas sob banho de ultra-som a 80°C ser a menor de todas e à temperatura de 77K a maior, indica que há supressão à temperatura ambiente devido provavelmente a algum tipo de segregação de modo que os íons Cr^{4+} estejam muito próximos.

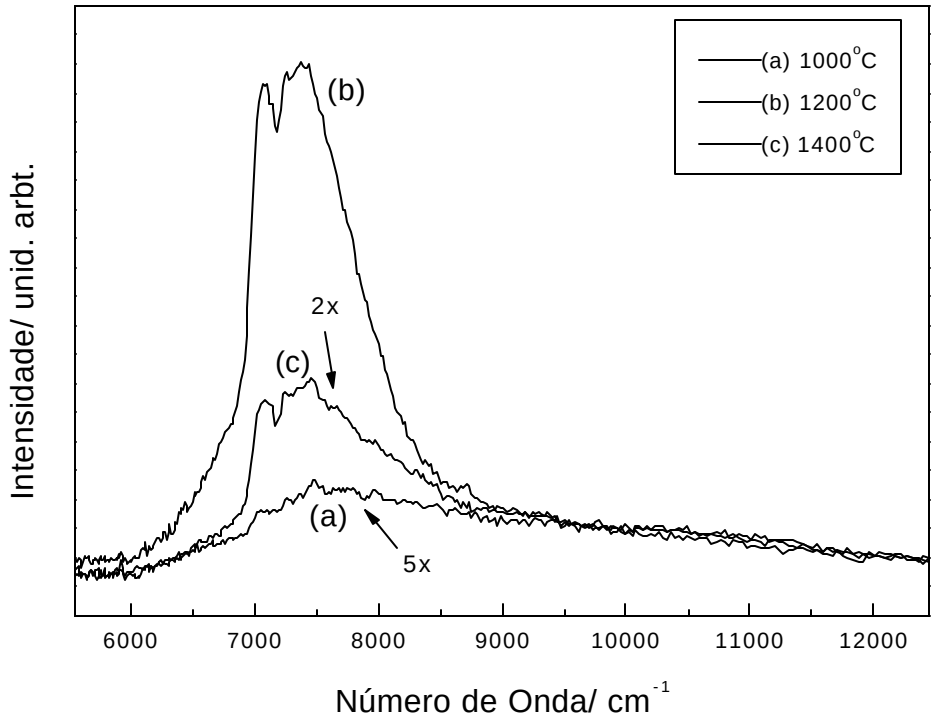


Figura 42. LS à temperatura ambiente de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

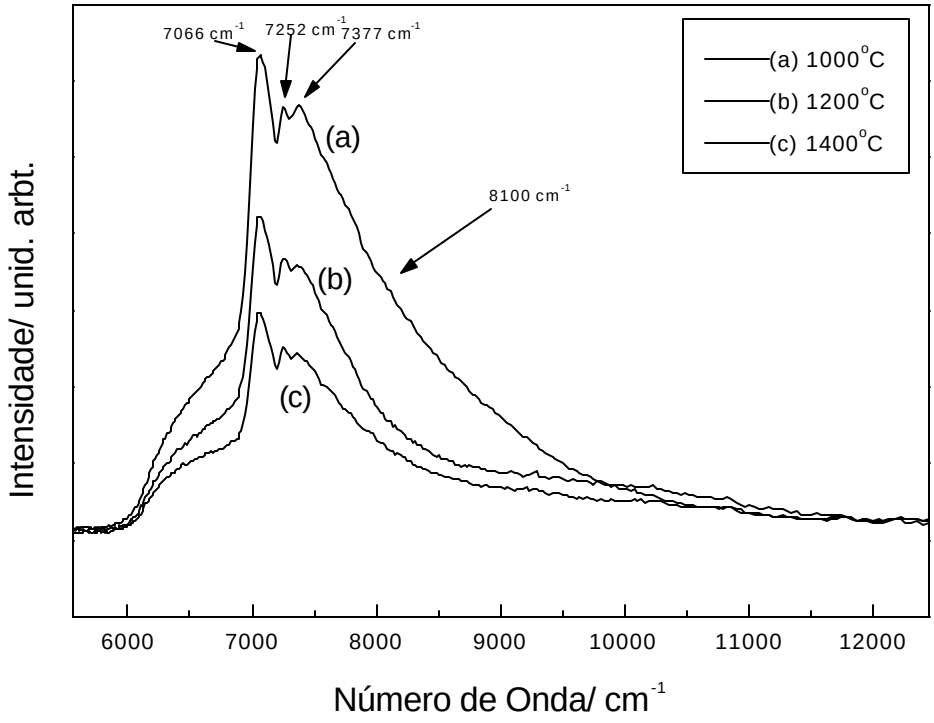


Figura 43. LS à temperatura de nitrogênio líquido de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

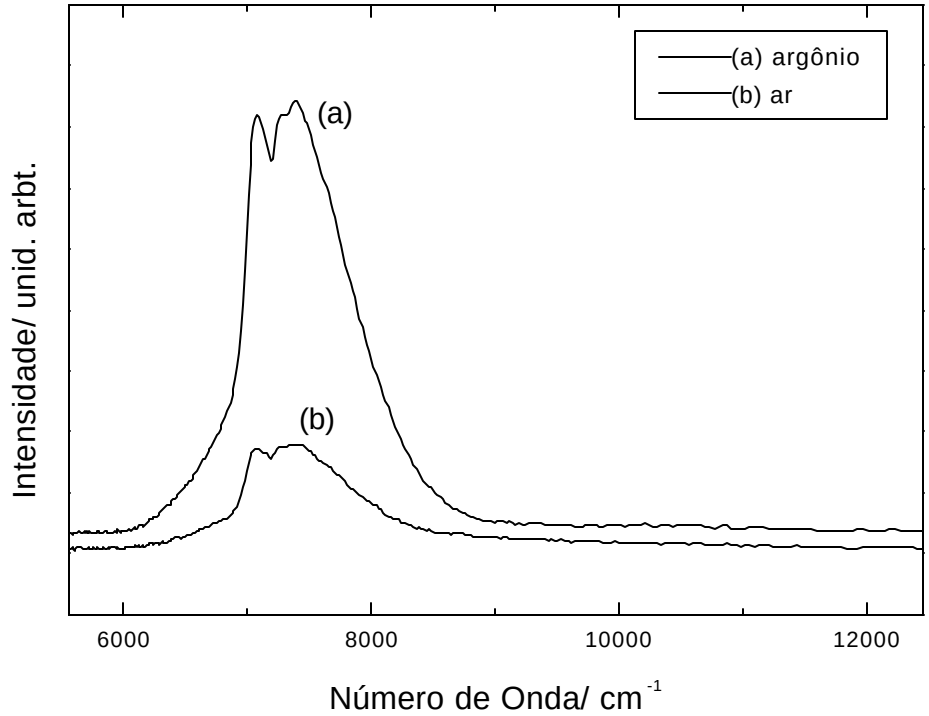


Figura 44. LS à temperatura ambiente de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico a 1200°C sob atmosfera de ar estático e de argônio.

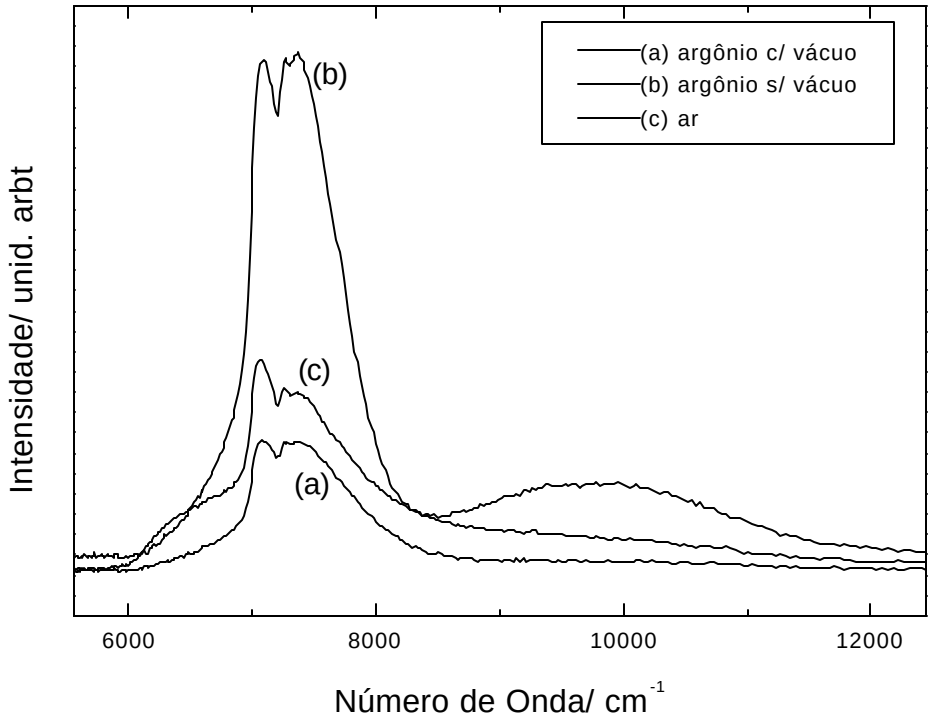


Figura 45. LS à temperatura de nitrogênio líquido de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico a 1200°C sob atmosfera de ar estático e de argônio.

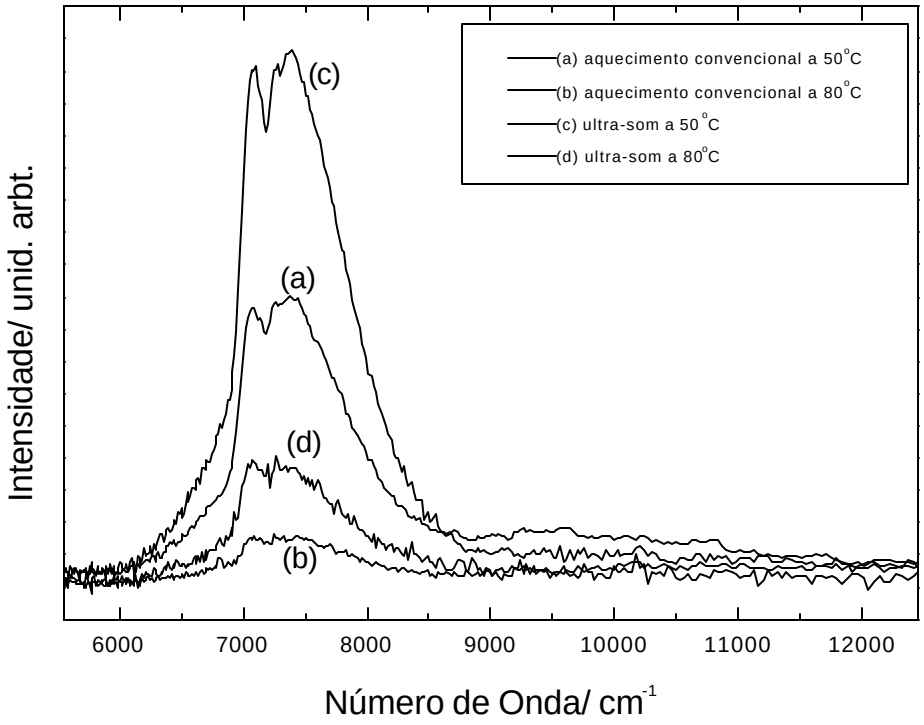


Figura 46. LS à temperatura ambiente de SiO_2:Cr submetida a tratamento térmico a 1200°C sob atmosfera de ar estático.

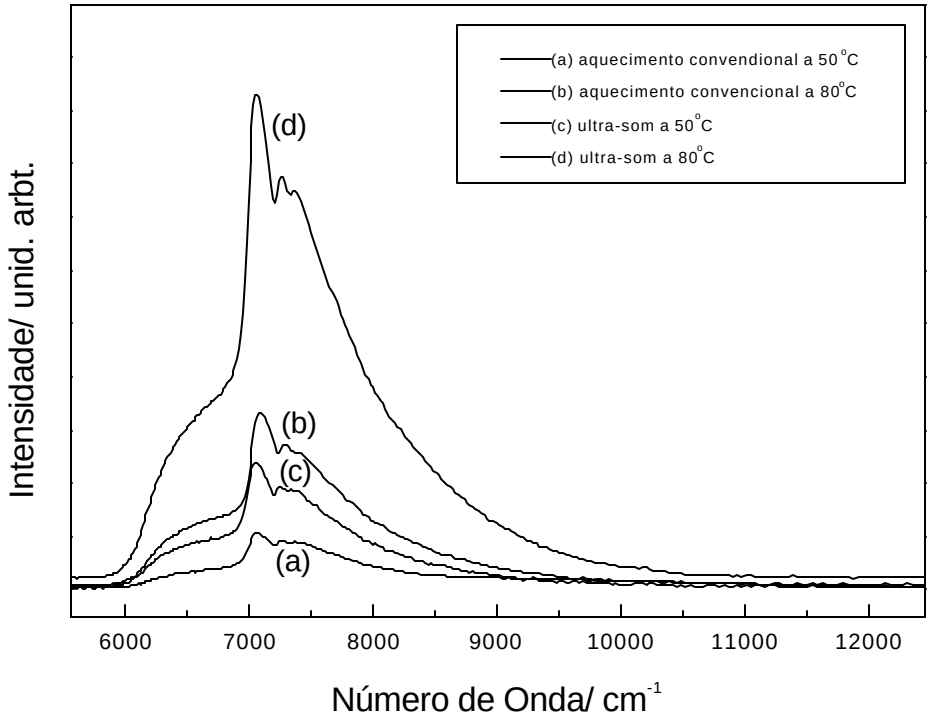


Figura 47. LS à temperatura de nitrogênio líquido de SiO_2:Cr submetida a tratamento térmico a 1200°C sob atmosfera de ar estático.

B.IV.4.2. MEDIDAS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL.

Os LS foram medidos para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas a 1000, 1200 e 1400°C sob atmosfera de ar estático. Apenas a amostra aquecida a 1000°C apresentou emissão na região do visível e o LS está na Figura 48. A banda larga com máximo de emissão em 15660 cm^{-1} é atribuída à transição do $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ do Cr^{3+}. A emissão permitida de Cr^{3+} é somente observada nesta condição por ser melhor estabilizada na amostra não cristalina. Mesmo que haja Cr^{3+} nas outras amostras sob outros tratamentos térmicos pode haver transferência de energia de Cr^{3+} para Cr^{4+} e a emissão de Cr^{3+} não ser observada.

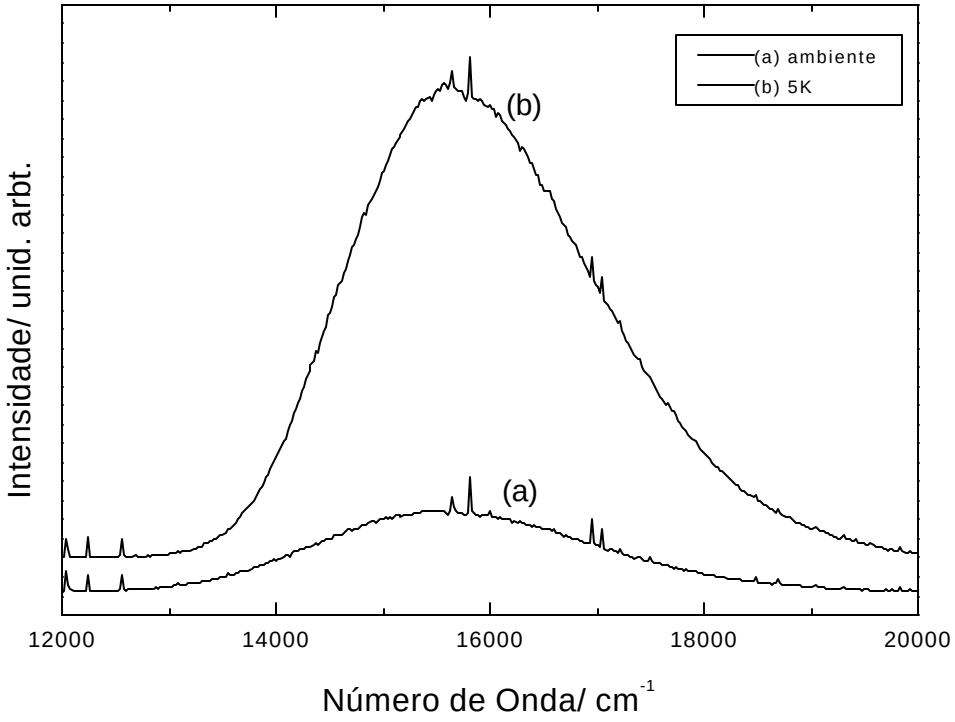


Figura 48. LS de SiO_2:Cr obtido sob aquecimento convencional a 50°C e submetido a tratamento térmico a 1000°C sob atmosfera de ar estático.

B.IV.5. COLORIMETRIA

A identificação do estímulo de cor por números é possível a partir das funções tristímulos padrões $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$ do Observador Padrão adaptados pela CIE (Comission Internationale de l'Ecairage) em 1931, representadas na Figura 49. A curva $\bar{x}$ corresponde à cor vermelha, a curva $\bar{y}$, à verde e a curva $\bar{z}$, à azul. O Observador Padrão fornece um meio padrão para conversão de qualquer curva espectral em três valores tristímulos CIE (X, Y, e Z) que identifica corretamente a cor do objeto ou fonte de luz em termos da mistura de luzes primárias que combinam e reproduzem a cor visual.

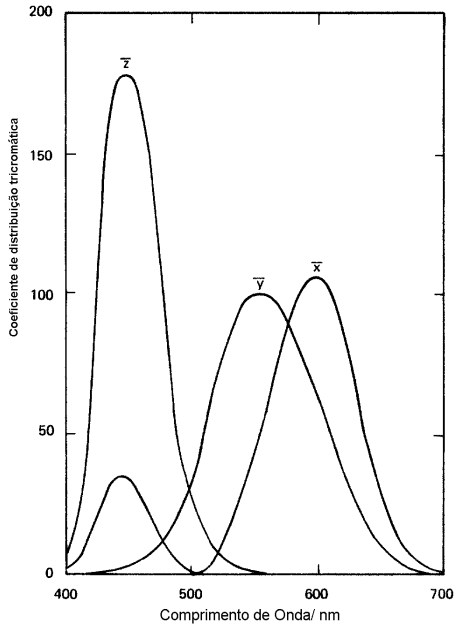


Figura 49. Funções tristímulos padrões $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$ do Observador Padrão a 2° adaptado por CIE em 1931. As curvas indicam as quantidades relativas das três luzes imaginárias vermelha, verde, e azul misturadas para cada comprimento de onda da cor teste, adaptada de Hunter (1975).

As especificações X, Y, e Z (valores tristímulos) do objeto são sempre produzidas relativas à luminosidade do objeto branco perfeito (reflectância igual a 1,0 em cada comprimento de onda). As funções objetos então ficam:

$$X = 100\frac{\int_{400}^{700} E_l R_l \bar{x}\, dl}{\int_{400}^{700} E_l \bar{y}\, dl}; \qquad Y = 100\frac{\int_{400}^{700} E_l R_l \bar{y}\, dl}{\int_{400}^{700} E_l \bar{y}\, dl}; \qquad Z = 100\frac{\int_{400}^{700} E_l R_l \bar{z}\, dl}{\int_{400}^{700} E_l \bar{y}\, dl};$$

onde: E_λ = energia da fonte em cada comprimento de onda;

R_λ = porcentagem refletida.

A representação gráfica das cores é dada pelos valores de coordenadas de cromaticidade (x, y, e z) e estas coordenadas são obtidas a partir dos valores tristímulos CIE (X, Y, e Z) num sistema tricromático e são dadas pelas seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \qquad z = \frac{Z}{X+Y+Z}.$$

Assim a soma de x, y, e z sempre será a unidade, apenas duas das coordenadas de cromaticidade (o recomendado pela CIE é x e y) são suficientes para especificar a cromaticidade, Figura 50. O comprimento de onda dominante λ_d é obtido do diagrama de cromaticidade e não está relacionado com qualquer pico que pode ocorrer na curva espectral do objeto. O comprimento de onda dominante é uma especificação psicofísica e é representada pelo comprimento de onda que intercepta a linha reta entre o ponto iluminante (ponto A na Figura 50) e o ponto correspondente às coordenadas de cromaticidade x, y.

A cor pode ser também representada por um diagrama tridimensional Y, x, e y, Figura 51, onde Y é uma forma de designação de luminosidade.

As cores das amostras observadas visualmente estão na Tabela XVIII, a cor verde é observada para as amostras sem tratamento térmico ou submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 1000 a 1400^{o}C independente da atmosfera utilizada, enquanto a cor amarela é observadas para as amostras aquecidas nas temperaturas de 200 a 800^{o}C independente da atmosfera utilizada. Nas Tabelas XIX-XXIII estão os valores de Y, x, y e λ_d calculados a partir das medidas experimentais utilizando o programa incluído no “softer” do equipamento. Comparando-se os valores de Y, x, e y das amostras com os valores dos produtos comerciais e de um silicato obtido, Tabela XXIV, observamos que as amostras sem tratamento térmico e aquecidas na temperatura de 1000 a 1400^{o}C possuem cor verde-amarelada, com comprimento de onda dominante próximo de 560 nm característico de Cr^{3+} e Cr^{4+}. As amostras aquecidas no intervalo de temperatura de 200 a 800^{o}C apresentam comprimento de onda dominante próximo de 570 nm e a cor resultante é amarela,

típica de Cr^{6+}. De maneira geral as coordenadas de cromaticidade x,y das amostras estão localizadas na região assinalada com X no diagrama de cromaticidade, Figura 50.

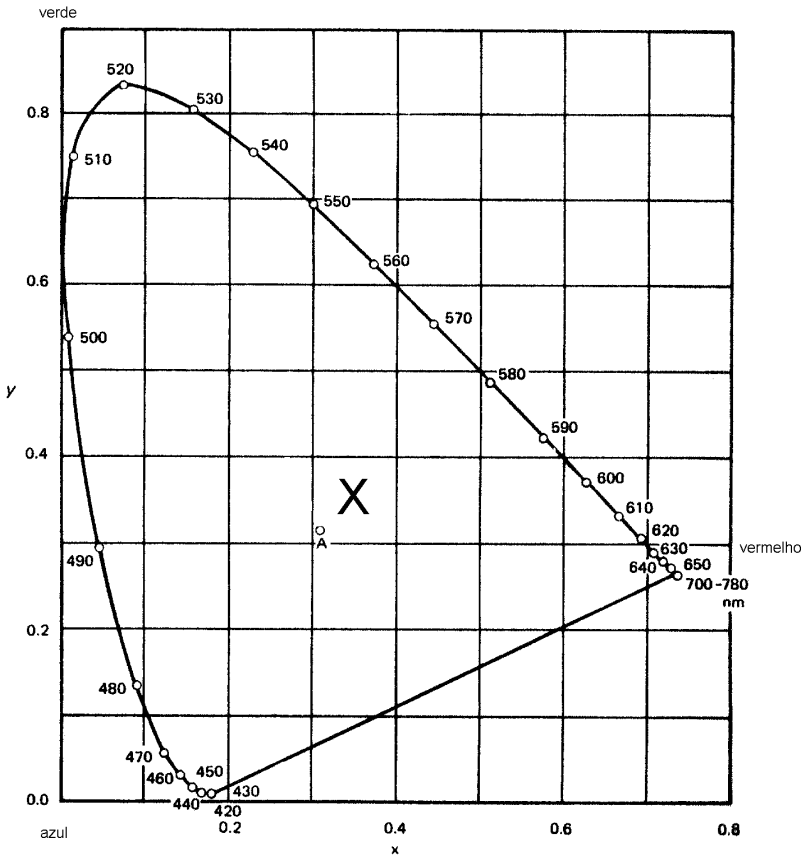


Figura 50. Diagrama de Cromaticidade x, y da CIE. O ponto A representa a cor branca e o ponto X indica o quadrículo onde os valores x e y das amostras estão situados, adaptado de Hunter (1975).

A representação gráfica das cores pelas coordenadas tricromáticas não é prática para visualização de diferença de cor devido a sua não simetria. Então, estas coordenadas podem ser relacionadas com as coordenadas CIELAB **L**, **a**, e **b** pelas seguintes equações:

$$L = 10\sqrt{Y}\,, \quad a = \frac{17{,}5(X_{\%} - Y)}{\sqrt{Y}}\,, \quad b = \frac{7{,}0(X - Z_{\%})}{\sqrt{Y}}\,,$$

onde $X_{\%}$, $Y_{\%}$, $Z_{\%}$ é o valor tristímulo expresso como porcentagem de X, Y e Z de um padrão de superfície branca. Para o padrão MgO os valores de X, Y, e Z valem 98,041; 100,000; e 118,103 respectivamente.

Pelas coordenadas **L**, **a**, e **b** pode-se construir o diagrama tridimensional em coordenadas retangulares denominada de diagrama de Hunter (Hunter, 1975), Figura 52, que relaciona as cores e onde é mais fácil visualizar diferenças de cores. A coordenada **L** é o índice de claridade e varia de 0 a 100, sendo que 0 (zero) representa a cor preta e 100 representa a cor branca. Os valores de **a** e de **b** representam escalas de vermelho-verde e de amarelo-azul, respectivamente. Portanto, a medida que o valor de **L** aumenta de 0 a 100, significa que a tonalidade passa de escura (preta ou cinza escuro) para clara (branca). Para valor de **a** positivo a cor é vermelha e quanto maior o valor de **a** mais intensa a cor é no vermelho, e para valor de **a** negativo a cor é verde e portanto, quanto menor o valor de **a** mais intensa a cor é no verde. Para valor de **b** positivo a cor é amarela, e quanto maior o valor de **b**, mais intensa é a cor amarela, e para valor de **b** negativo a cor é azul e quanto menor o valor de **b**, a cor azul é mais intensa.

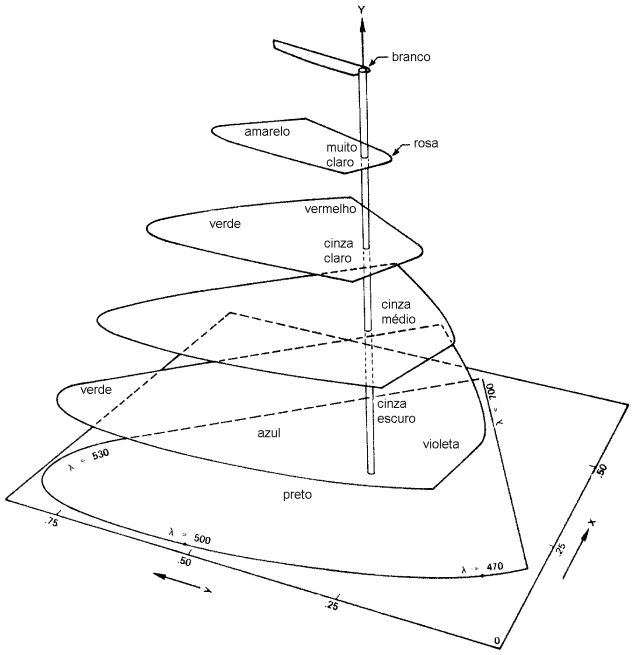


Figura 51. Sólido de cor da Y, x, y da CIE com os contornos definidos pelos limites de Mac-Adam, adaptado de Hunter (1975).

Os valores das coordenadas CIELAB **L**, **a** e **b** das amostras de sílica contendo crômio, Figura 53-56 e Tabelas XXV-XXIX.

Observa-se que as amostras sem tratamento térmico (Tabela XXV) são claras, pois possuem valores de **L** de aproximadamente 90. Pode-se relacionar o valor de **L**

com a concentração de crômio na sílica, pois quanto maior o valor de **L**, menor a concentração de crômio. Então, comparando-se os métodos de obtenção, constata-se que enquanto o valor de **L** aumenta na seqüência: banho de ultra-som a 80°C, aquecimento convencional a 80°C, aquecimento convencional a 50°C e banho de ultra-som a 50°C, a concentração de crômio na sílica diminui nesta seqüência.

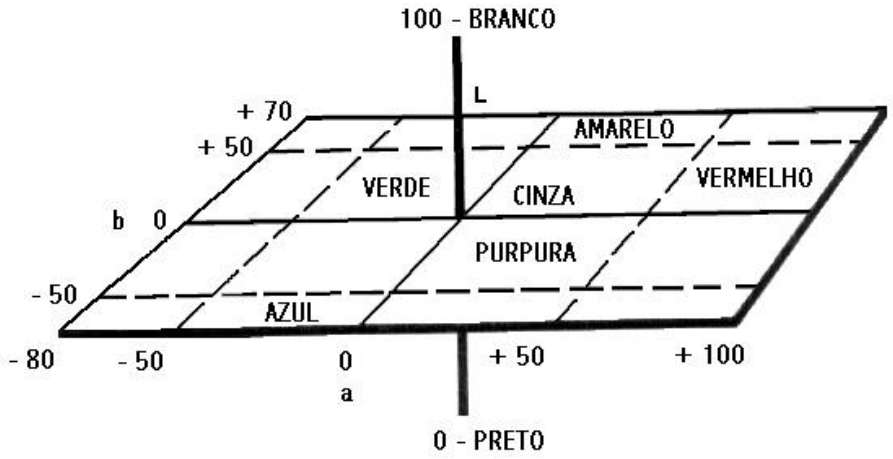


Figura 52. Diagrama de Hunter **L**, **a** e **b**, adaptado de Hunter (1975).

A cor das amostras de sílica contendo crômio sem tratamento térmico é amarela-esverdeada. Comparando-se os valores das coordenadas **a** e **b** das amostras com os dos produtos comerciais de cromato de sódio (amarelo), dicromato de sódio (laranja) e óxido de crômio (verde), Tabela XXX, observa-se que a coordenada **a** da amostra de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C está deslocada mais para o verde. Neste caso o equilíbrio cromito $\leftrightarrow$ espécies de crômio(III) policondensadas está deslocado para a formação de cromito, enquanto nos outros casos o equilíbrio está deslocado para a formação de espécies de crômio(III) policondensadas.

A cor das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som e tratadas termicamente nas temperaturas de 200 a 1400°C, em intervalos de 200°C, é amarela-esverdeada e em alguns casos a cor é amarela-avermelhada. Comparando-se os valores das coordenadas **a** e **b** das amostras, observa-se que para o método de obtenção sob aquecimento convencional e banho de ultra-som a 50°C, o aquecimento leva a oxidação do crômio(III) para crômio(VI), formando inicialmente cromato e em seguida dicromato, e para temperaturas elevadas ocorre redução do crômio(VI) para crômio(III). Já para o

método de obtenção sob aquecimento convencional a 80^{o}C, a maior condensação do crômio leva a formação de maior quantidade de cromato e dicromato com o tratamento térmico. No entanto, para o método de obtenção sob banho de ultra-som a 80^{o}C, observa-se que a formação de cromato e dicromato é favorecida, enquanto a formação de óxido de crômio(III) é desfavorecida, porque o crômio está mais ocluso e/ou substituindo silício.

Observa-se que as amostras obtidas na temperatura de 80^{o}C (tanto aquecimento convencional como banho de ultra-som), Figuras 54-56, e submetidas à tratamento térmico possuem variedade de cor maior do que as amostras obtidas na temperatura de 50^{o}C porque na temperatura de 80^{o}C ocorre oclusão do crômio na forma de cromito e maior condensação do sistema, enquanto a 50^{o}C o crômio está na superfície da sílica na forma de hexaaquacrômio(III). Este efeito pode também estar relacionado com a concentração de crômio. A variedade de cores é maior para os casos onde a concentração de crômio também é maior, ou seja, a redução do $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ observada nas temperaturas acima de 1000^{o}C não é tão evidente como nas outras amostras, porque o crômio mais ocluso neste caso deve ser estabilizado como Cr^{6+} tetracoordenado nos tetraedros de SiO_4^{4-}. Nos outros casos, o Cr^{6+} formado preferencialmente em temperatura inferior.

Cabe ressaltar que as amostras obtidas sob banho de ultra-som a 80^{o}C tratados termicamente apresentam maior variedade de cores nos casos acima de 1000^{o}C, localizando-se no quadrante vermelho-amarelo. Isto se deve a maior concentração de Cr^{6+}.

É importante lembrar que o índice de cor é influenciado pelo tamanho de partícula das amostras, e embora tenha sido tomado o cuidado de triturar e peneirar as amostras alguns erros podem ocorrer devido a não homogeneidade de tamanho de partícula das amostras.

Tabela XVIII. Cores das amostras de sílica contendo crômio submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio.

método	ΔC 50°C		ΔC 80°C		))) 50°C		))) 80°C	
T/ °C	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar
s/t	verde	-----	verde	-----	verde	-----	verde	-----
200	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela
400	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela
600	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela
800	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela	amarela
1000	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde
1200	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde
1400	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde

* T = temperatura;
A = método de obtenção sob aquecimento convencional;
))) = método de obtenção sob de banho de ultra-som;
O_2 = atmosfera de ar estático;
Ar = atmosfera de argônio.

Tabela XIX. Valores de Y, x, e y obtidos e o comprimento de onda dominante das amostras obtidas sob aquecimento convencional e ultra-som a 50°C e 80°C sem tratamento térmico.

	Y	x	y	λ_d/ nm
ΔC /50°C	91,37	0,3139	0,334	557
ΔC /80°C	85,58	0,3135	0,3369	560
))) /50°C	91,11	0,3135	0,3339	562
))) /80°C	79,82	0,3125	0,3389	560

ΔC = aquecimento convencional

))) = banho de ultra-som

Tabela XX. Valores de Y, x, e y obtidos e o comprimento de onda dominante das amostras obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio.

	O_2				Ar			
T/°C	Y	x	y	λ_d/ nm	Y	x	y	λ_d/ nm
200	85,33	0,3311	0,3528	574	84,47	0,3272	0,3487	572
400	85,42	0,3366	0,3575	572	88,8	0,3333	0,3536	568
600	82,72	0,3376	0,3583	572	78,56	0,3765	0,4344	562
800	77,22	0,3405	0,3607	574	80,97	0,336	0,358	565
1000	73,73	0,3168	0,3376	558	72,98	0,3132	0,334	561
1200	73,29	0,316	0,342	563	71,97	0,3167	0,3448	560
1400	69,43	0,3158	0,3433	562	71,14	0,3165	0,3438	559

O_2 = ar estático;

Ar = fluxo de argônio.

Tabela XXI. Valores de Y, x, e y obtidos e o comprimento de onda dominante das amostras obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio.

	O_2				Ar			
T/°C	Y	x	y	λ_d/ nm	Y	x	y	λ_d/ nm
200	69,03	0,3309	0,3525	568	73,92	0,3257	0,3488	560
400	75,29	0,3445	0,3678	570	72,64	0,3442	0,3656	570
600	68,01	0,3586	0,3781	573	71,21	0,3423	0,364	572
800	63,9	0,3475	0,3624	570	70,11	0,3374	0,3568	568
1000	68,86	0,3206	0,3428	565	64,61	0,3182	0,3459	560
1200	59,29	0,3269	0,3434	561	59,73	0,3187	0,3451	560
1400	66,36	0,3193	0,3446	562	72,48	0,3184	0,3404	560

O_2 = ar estático;

Ar = fluxo de argônio.

Tabela XXII. Valores de Y, x, e y obtidos e o comprimento de onda dominante das amostras obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio.

	O_2				Ar			
T/°C	Y	x	y	λ_d/ nm	Y	x	y	λ_d/ nm
200	87,91	0,3244	0,3449	572	90,5	0,3309	0,3521	568
400	90,37	0,3313	0,351	568	91,08	0,3349	0,3548	568
600	87,77	0,3276	0,3469	570	85,45	0,3269	0,347	572
800	84,31	0,3346	0,3539	568	86,62	0,3293	0,3502	572
1000	80,78	0,3874	0,4473	582	77,22	0,3147	0,3346	562
1200	84,21	0,3157	0,3389	562	81,5	0,3159	0,3403	560
1400	78,84	0,3144	0,3402	560	82,45	0,3153	0,3387	561

O_2 = ar estático;

Ar = fluxo de argônio.

Tabela XXIII. Valores de Y, x, e y obtidos e o comprimento de onda dominante das amostras obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio.

	O_2				Ar			
T/°C	Y	x	y	λ_d/ nm	Y	x	y	λ_d/ nm
200	68,67	0,3367	0,3575	568	71,92	0,3402	0,361	572
400	75,62	0,3586	0,3795	573	75,96	0,346	0,3666	572
600	70,35	0,3616	0,379	578	74,43	0,3615	0,3812	574
800	63,01	0,3625	0,3765	577	70,08	0,3394	0,3626	567
1000	68,43	0,3385	0,3583	564	65,34	0,322	0,3531	565
1200	56,86	0,3299	0,3487	565	61,46	0,3252	0,3467	574
1400	62,87	0,3267	0,3477	574	60,12	0,3271	0,3261	575

O_2 = ar estático;

Ar = fluxo de argônio.

Tabela XXIV. Valores de Y, x, e y obtidos e o comprimento de onda dominante dos padrões utilizados: Cr_2O_3, Na_2CrO_4 e $Na_2Cr_2O_7$ e Ba_2SiO_4:Cr^{4+}.

padrão	Y	x	y	λ_d/ nm
Cr_2O_3	22,31	0,3178	0,3946	552
Ba_2SiO_4:Cr	61,21	0,2803	0,3458	517
Na_2CrO_4	25,97	0,4436	0,4535	577
$Na_2Cr_2O_7$	14,27	0,4869	0,3688	595

Tabela XXV. Coordenadas CIELAB das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional e ultra-som a 50°C e 80°C e tratadas com extrações de solução de ácido nítrico, de água deionizada e com diálise e sem tratamento térmico.

	Coordenadas CIELAB		
	L^*	a^*	b^*
ΔC /50°C	96,84	-1,50	1,89
ΔC /80°C	95,50	-1,50	1,14
))) /50°C	96,45	-1,55	1,05
))) /80°C	91,61	-4,30	2,59

Tabela XXVI. Coordenadas CIELAB das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e tratadas com extrações de solução de ácido nítrico, de água deionizada e com diálise e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático e de argônio

	Coordenadas CIELAB					
Tratamento térmico	O_2			Ar		
T/°C	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
200	95,83	-1,60	10,83	95,42	-1,10	11,66
400	96,01	1,04	13,96	95,61	-1,32	7,92
600	95,11	-0,89	13,67	92,14	-0,25	15,17
800	92,14	-0,25	15,17	95,64	0,90	8,26
1000	90,78	-1,52	2,73	90,35	-1,59	0,82
1200	91,65	-3,17	3,55	90,88	3,99	4,50

1400	88,92	-4,23	4,41	89,12	-4,39	4,83

Tabela XXVII. Coordenadas CIELAB das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas com extrações de solução de ácido nítrico, de água deionizada e com diálise e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático e de argônio.

	Coordenadas CIELAB					
Tratamento térmico	O_2			Ar		
T/°C	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
200	88,46	-1,37	10,26	89,31	1,96	8,65
400	91,57	-1,47	18,14	90,32	-1,53	10,26
600	87,97	0,29	22,56	91,57	-1,47	18,14
800	86,46	1,53	15,42	87,24	-0,15	12,60
1000	88,01	-1,86	4,86	86,07	-4,33	5,79
1200	83,08	0,64	6,41	84,29	-3,60	5,28
1400	86,88	-3,42	5,70	90,36	-2,12	4,26

Tabela XXVIII. Coordenadas CIELAB das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratadas com extrações de solução de ácido nítrico, de água deionizada e com diálise e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático e de argônio.

	Coordenadas CIELAB					
Tratamento térmico	O_2			Ar		
T/°C	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
200	95,12	1,25	7,05	96,20	-1,42	10,99
400	96,15	-0,75	10,67	96,44	-0,71	12,76
600	95,06	-0,63	8,40	94,08	1,01	8,19
800	93,59	0,43	12,07	94,50	-1,29	9,86
1000	89,52	-1,67	2,65	90,42	1,26	1,44
1200	93,54	-2,77	3,23	92,35	-3,27	3,74
1400	91,16	-3,93	3,37	92,77	-2,87	3,06

Tabela XXIX. Coordenadas CIELAB das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratadas com extrações de solução de ácido nítrico, de água deionizada e com diálise e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático e de argônio.

	Coordenadas CIELAB					
Tratamento térmico	O_2			Ar		
T/°C	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
200	86,34	-1,00	12,86	87,93	0,90	14,86
400	89,68	-0,51	24,94	89,84	-0,68	18,15
600	87,17	0,96	24,76	89,13	0,06	25,94
800	83,45	2,19	23,23			
1000	86,22	-0,55	13,42	84,66	-5,60	8,66
1200	80,10	-0,29	8,19	82,63	1,53	6,98
1400	83,38	-1,30	7,61	81,91	-0,43	7,03

Tabela XXX. Coordenadas CIELAB dos produtos comerciais.

Padrão	Coordenadas CIELAB		
	L^*	a^*	b^*
Cr_2O_3	37,78	-65,26	33,04
Ba_2SiO_4:Cr	52,27	-15,89	1,46
Na_2CrO_4	53,89	1,54	55,89
$Na_2Cr_2O_7$	36,84	28,38	27,08

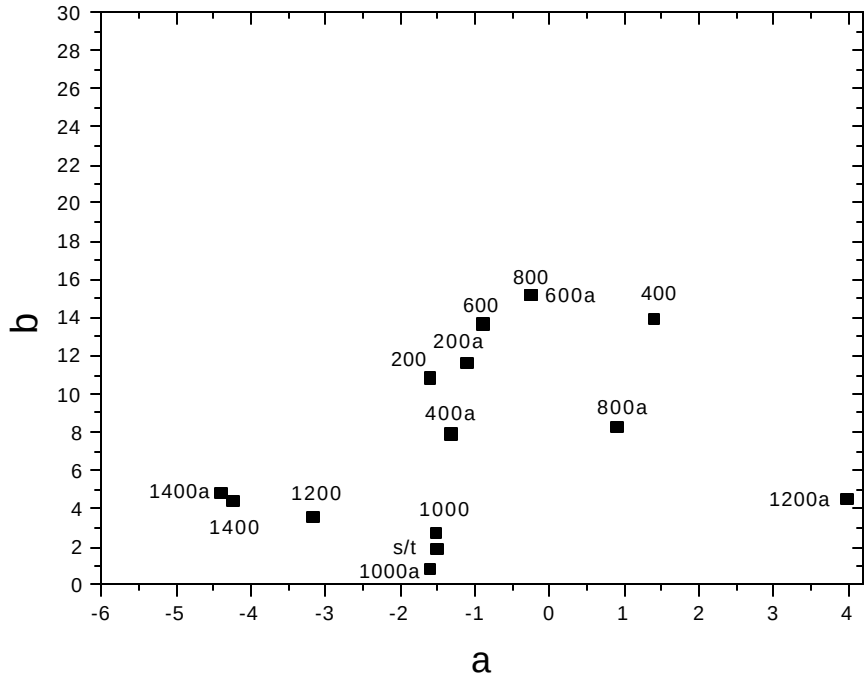


Figura 53. Coordenadas CIELAB da amostra de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico a sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio (símbolo a após a temperatura).

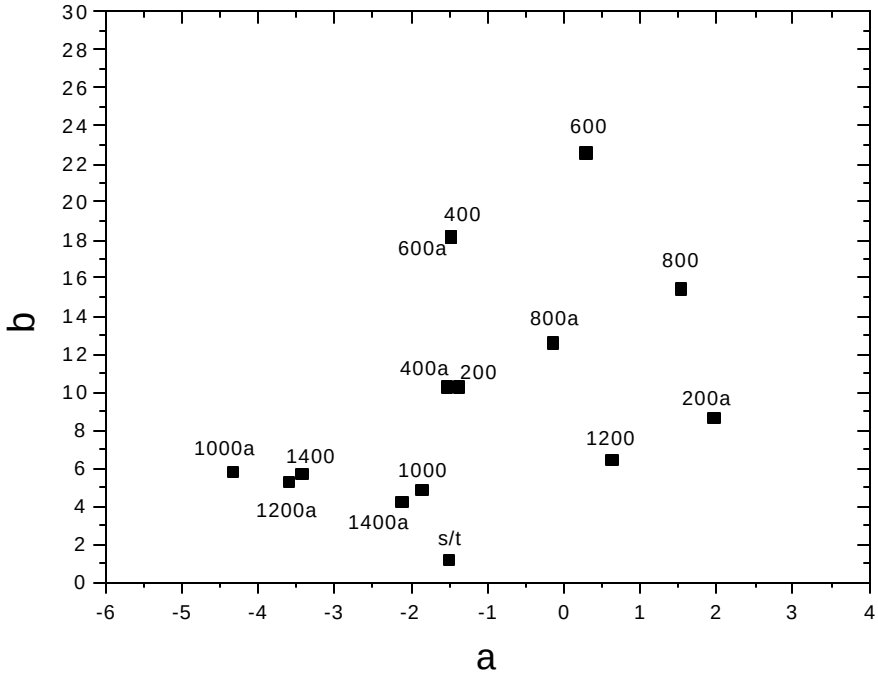


Figura 54. Coordenadas CIELAB da amostra de SiO_2:Cr obtida sob aquecimento convencional a 80°C e submetida a tratamento térmico a sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio (símbolo a após a temperatura).

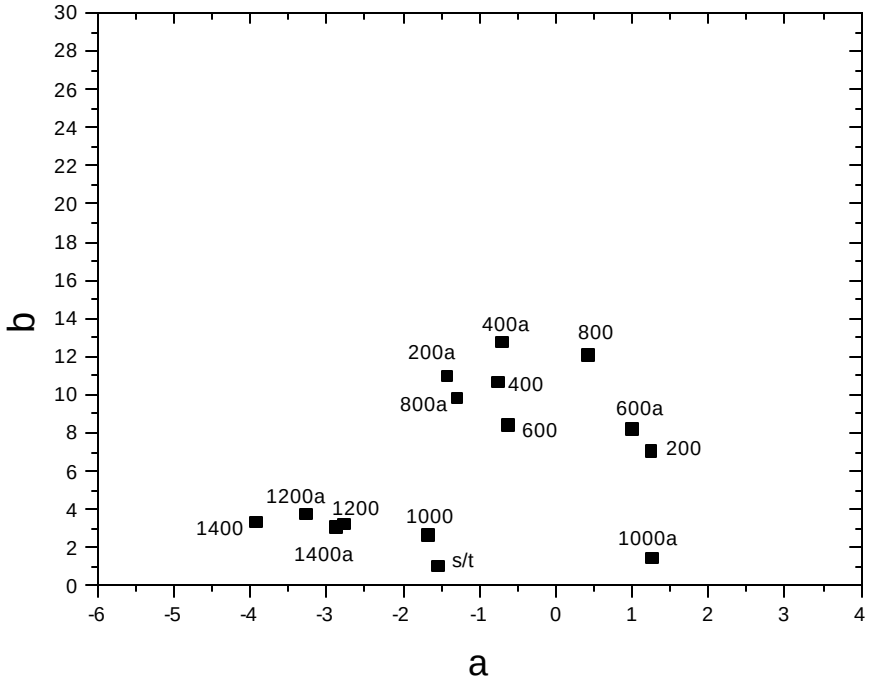


Figura 55. Coordenadas CIELAB da amostra de SiO_2:Cr obtida sob banho de ultra-som a 50°C e submetida a tratamento térmico a sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio (símbolo a após a temperatura).

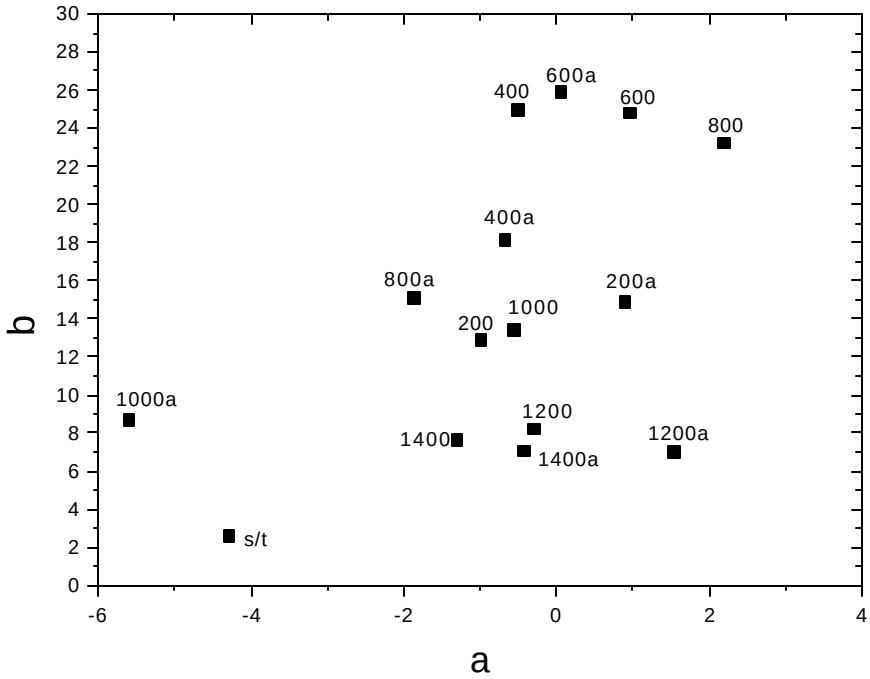


Figura 56. Coordenadas CIELAB da amostra de SiO_2:Cr obtida sob banho de ultra-som a 80°C e submetida a tratamento térmico a sob atmosfera de ar estático e de fluxo de argônio (símbolo a após a temperatura).

B.IV.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som nas temperaturas de 50^{o}C ou 80^{o}C sem tratamento térmico e submetidas às temperaturas de 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1400^{o}C sob atmosfera de ar estático ou argônio estão apresentados nas Figuras 58-66. Nas Tabelas XVI-XXV estão representados os baricentros das bandas e as atribuições das mesmas. A Figura 57 representa a desconvolução de bandas pelo método de Gaussianas Múltiplas no DRS da amostra de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80^{o}C sem tratamento térmico. A desconvolução de bandas das demais amostras estão representadas no Anexo II.

Os DRS das amostras de sílica contendo crômio sem tratamento térmico, Figura 58, apresentam duas bandas de absorção, Tabela XXXI, uma na região de 16050-16350 cm^{-1} e a outra na região de 22650-24000 cm^{-1}, atribuídas às transições $^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{2g}(F)$ e $^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1g}(F)$ para o Cr^{3+} em simetria octaédrica, respectivamente. A cor verde é observada para as amostras obtidas sob condição de aquecimento convencional ou banho de ultra-som a 80^{o}C. As amostras obtidas sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som a 50^{o}C apresentam a cor azul. A cor verde das amostras é atribuída à oclusão de íons cromito ($[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^-$) na sílica, a cor azul à formação de hexaaquacrômio(III) ($[Cr(OH_2)_6]^{3+}$). A cor e a formação destas espécies foram discutidas no trabalho desenvolvido no período de Mestrado (Martines, 1993) e concluiu-se que o método de aquecimento convencional a 80^{o}C induz a oclusão do Cr^{3+} na forma de íons cromito de cor verde; já o método de ultra-som a 80^{o}C proporciona a oclusão e a maior condensação do crômio, resultando na formação de maior quantidade de espécies de crômio poliméricas (verde-azulado). No método que utiliza banho de ultra-som a 50^{o}C ocorre a formação de crômio na superfície da sílica induzindo à oxidação parcial do crômio durante secagem em forno de microondas.

Os DRS das amostras de sílica contendo crômio submetidas a tratamento térmico estão apresentados para comparação nas Figura 59-66. Os espectros com a desconvolução de bandas para análise e os baricentros das bandas de absorção e as atribuições estão apresentados nas Figuras A.II.1-A.II.60 do Anexo II e nas Tabelas XXXII-XXXIX. Os DRS das amostras submetidas à tratamento térmico sob atmosfera

de ar estático e de fluxo de argônio no intervalo de temperatura de 200 a 1000°C apresentam 4 bandas, exceto para as amostras aquecidas a 1000°C sob atmosfera de ar estático que apresentam 6 bandas. As amostras tratadas termicamente de 1200 a 1400°C também apresentam 6 bandas. A seguir serão feitas atribuições tentativas das transições considerando-se Cr^{3+}, Cr^{4+} e Cr^{6+}. A banda intensa na região de 26000 cm^{-1} para as amostras aquecidas na temperatura de 200 a 800°C é atribuída à banda de transferência de carga $O \rightarrow Cr^{6+}$ ($1t_1 \rightarrow 2e$) devida à presença de íons cromato (CrO_4^{2-}) e a banda nesta região para as amostras aquecidas nas temperaturas de 1000 a 1400°C pode ser atribuída a transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$ do Cr^{4+} (notação T_d). A banda na região de 22500 cm^{-1} é atribuída à transferência de carga $O \rightarrow Cr^{6+}$ ($1t_1 \rightarrow 2e$ proibida por simetria) devida à presença de íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Weckhuysen e colaboradores (1993) e Ferreira da Silva (1994) estudando sílica em pó e vítrea dopada com crômio, respectivamente, atribuíram a mesma transição a banda observada na região de 22500 cm^{-1}. A banda na região de 23000 cm^{-1} é atribuída à transição d-d $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ e na região de 16500 cm^{-1} à transição d-d $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$. Já a banda na região de 14500 cm^{-1} é atribuída à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$ do Cr^{4+} (notação T_d) permitida por dipolo elétrico. A transição $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ é proibida por dipolo elétrico e pode tornar-se parcialmente permitida devido à distorção do tetraedro. As atribuições relativas à Cr^{3+} e Cr^{4+} foram feitas de acordo com os trabalhos de Lever (1984) e Belletti e colaboradores (1995), respectivamente, estudando complexos de Cr^{3+} e $Al_2O_3:Cr^{3+}$, e Cr^{4+} em cristais de $ZrSiO_4$, respectivamente. O tratamento térmico no intervalo de temperatura de 200 a 600°C resulta na oxidação de Cr^{3+} para Cr^{6+} devido a eliminação dos grupos hidroxílicos da sílica com o aquecimento. O aquecimento na temperatura de 1000°C induz à redução do Cr^{6+} a Cr^{3+}, mais estável. O íon $[CrO_4]^{4-}$ tetraédrico que possui configuração d^2, é estabilizado com a formação de fase cristalina na sílica sob o tratamento térmico nas temperaturas de 1200 e 1400°C.

Comparando-se as diferentes temperaturas de obtenção de sílica contendo crômio podemos observar que a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} nas amostras obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas nas temperaturas de 200 a 800°C não é tão efetiva como nas amostras obtidas pelo mesmo método na temperatura de 50°C e aquecidas no mesmo intervalo de temperatura. Nas amostras obtidas a 50°C o Cr^{3+} está mais na superfície da sílica do que no método de obtenção a 80°C. Desta

forma, com o aquecimento, a oxidação é mais efetiva no caso de Cr^{3+} mais na superfície. Nos DRS das amostras obtidas sob banho de ultra-som a 50 e 80°C e tratadas termicamente nas temperaturas de 200 a 1400°C não se observa o mesmo efeito da condição de aquecimento convencional, devido provavelmente a maior condensação do crômio quando se utiliza banho de ultra-som.

Comparando-se os métodos de obtenção observa-se maior oxidação do crômio nas amostras obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas de 200 a 800°C do que nas amostras obtidas sob banho de ultra-som na mesma temperatura de obtenção e de tratamento térmico. Também observa-se a formação de maior quantidade de Cr^{4+} nas amostras obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas nas temperaturas de 1200 e 1400°C. A maior oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} e a Cr^{4+} para as amostras obtidas sob aquecimento convencional porque nesta condição tanto o crômio como a sílica estão menos condensados do que quando há o efeito de ultra-som. Observa-se menor redução de Cr^{6+} a Cr^{3+}e à formação de Cr^{4+} nas amostras obtidas sob banho de ultra-som na temperatura de 80°C e aquecidas nas temperaturas de 1000 a 1400°C do que nas obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas termicamente nas mesmas condições, devido a maior condensação do crômio provocada pelo ultra-som.

Os baricentros das bandas foram determinados pelo método de Gaussianas Múltiplas em programa gráfico (Origin 4.1). A desconvolução das bandas estão no Anexo II.

Todas as amostras sob tratamento térmico foram consideradas como contendo Cr^{3+}, no entanto para as amostras obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e aquecidas a 400 e 600°C e para a amostra obtida sob banho de ultra-som a 50°C e aquecida a 400°C não se calculou o valor do baricentro da transição $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, devido a baixa intensidade da banda. Para a configuração d^3 o valor do parâmetro de campo cristalino (Dq) e de repulsão intereletrônica de Racah (B) foram calculados para as amostras contendo Cr^{3+} utilizando-se equações dos níveis de energia em íons complexos de Cr^{3+} em ambiente octaédrico, Anexo III.

$$Dq = \frac{E_{(^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F))}}{10},$$

e

$$B = \frac{(2E_1 - E_2)(E_2 - E_1)}{3(9E_1 - 5E_2)}.$$

Com os valores calculados de Dq e de B estimou-se as energias para as seguintes transições: i) $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ permitida por spin e que ocorre na região do ultravioleta; ii) $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$, $^2E_g(G)$ proibidas por spin. Para a estimativa destas transições proibidas por spin admitiu-se o valor de C = 4,5B, utilizado nos cálculos para a montagem do Diagrama de Níveis de Energia de Tanabe-Sugano (extraído de Lever, 1984).

Pelos valores de Dq, Tabelas XL-XLVIII, observa-se que com o tratamento térmico ocorre um aumento de Dq devido a perda de H_2O. Como os valores de Dq/B estão entre 2 e 2,7 conclui-se pelo Diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 11) que os níveis mais próximos do fundamental são referentes aos estados $^2T_{1g}$ e ^2E_g. Os valores de energia estimados para as transições a partir de Dq e de B são: (i) $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ = ~ 36000 cm^{-1}; (ii) $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$ $^2E_g(G)$ = 15000 e 14500 cm^{-1}, respectivamente. Os valores discrepantes de Dq e de B calculados são atribuídos à falta de funções de ajuste no método de desconvolução de bandas através de Gaussianas Múltiplas do programa Origin, não tendo parâmetro da contribuição de cada espécie de crômio (Cr^{3+}, Cr^4, e Cr^{6+}).

As amostras submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 1000 a 1400°C sob atmosferas de ar estático e de fluxo de argônio foram consideradas como contendo Cr^{4+}. Como a transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2(F)$ não é detectável nos DRS, provavelmente devido a baixa intensidade da mesma, utilizou-se os valores de Dq e de B calculados para o Ba_2SiO_4:Cr. Tomando-se por base estes valores conclui-se que a banda referente à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2(F)$ deveria ocorrer em aproximadamente 10000 cm^{-1}, no entanto a baixa intensidade da mesma não torna possível observá-la no DRS.

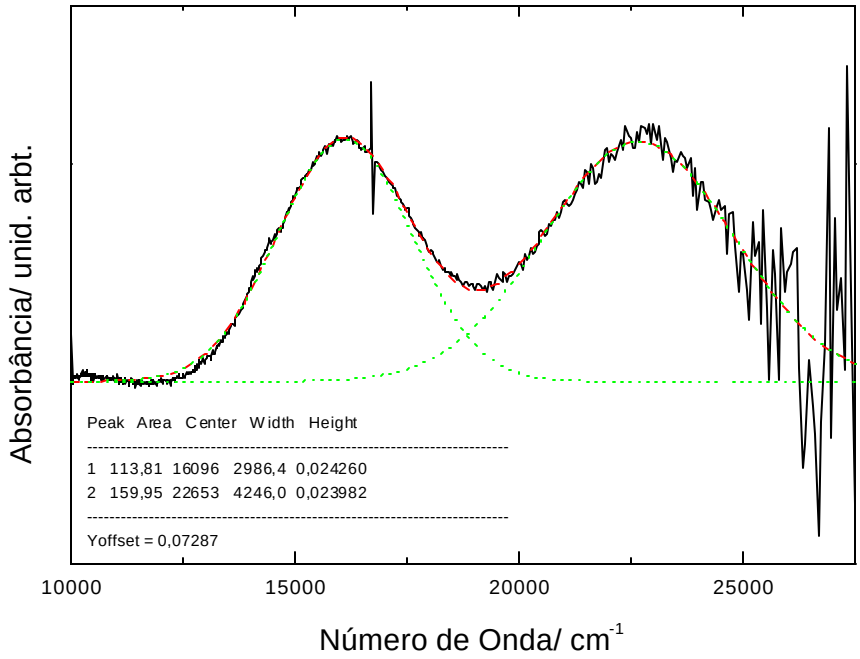


Figura 57. DRS da amostra de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C sem tratamento térmico (—); Gaussianas (—); e soma das Gaussianas (·····).

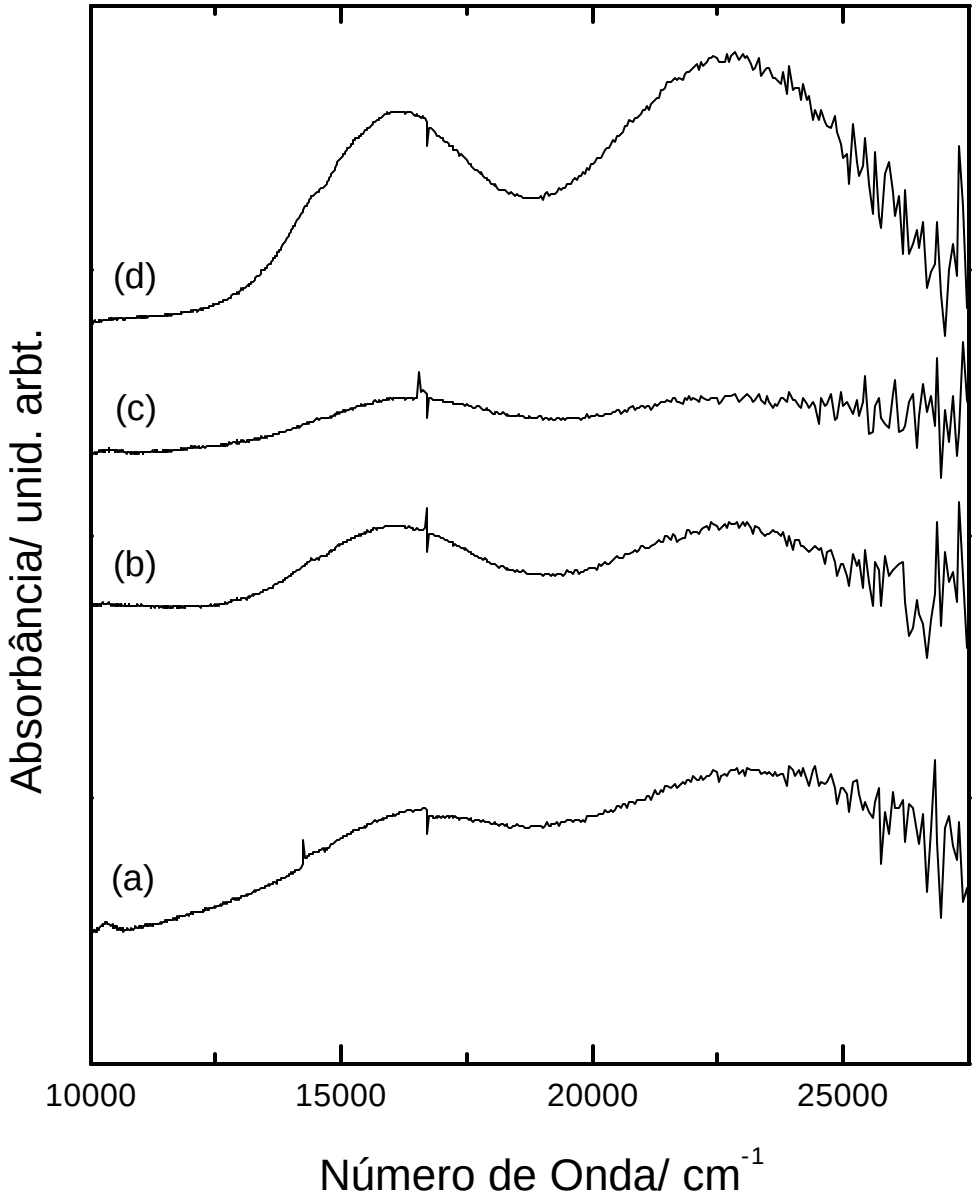


Figura 58. DRS das amostras de sílica contendo crômio sem tratamento térmico: a) aquecimento convencional a 50°C; b) aquecimento convencional a 80°C; c) banho de ultra-som a 50°C; d) banho de ultra-som a 80°C.

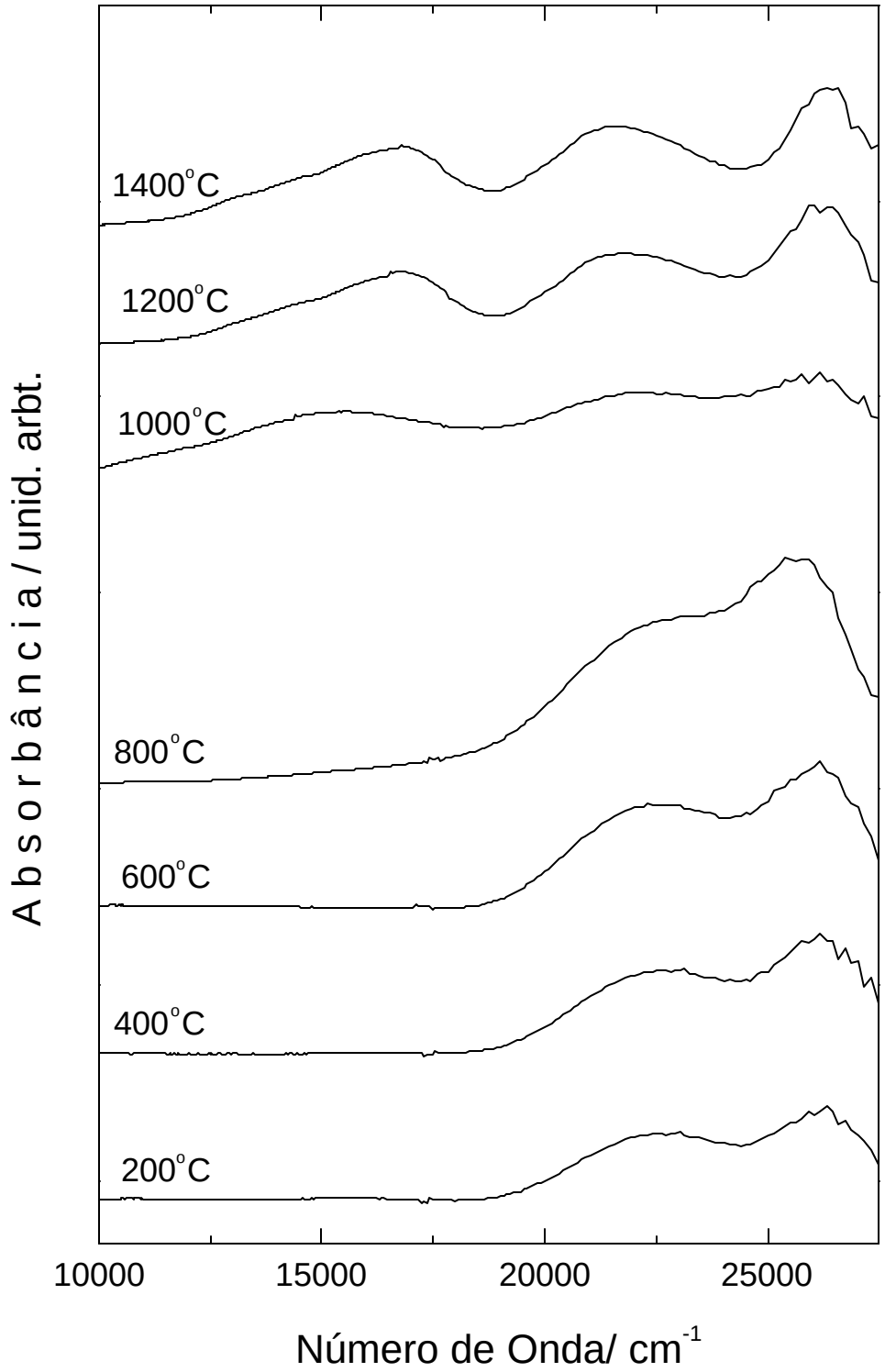


Figura 59. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático.

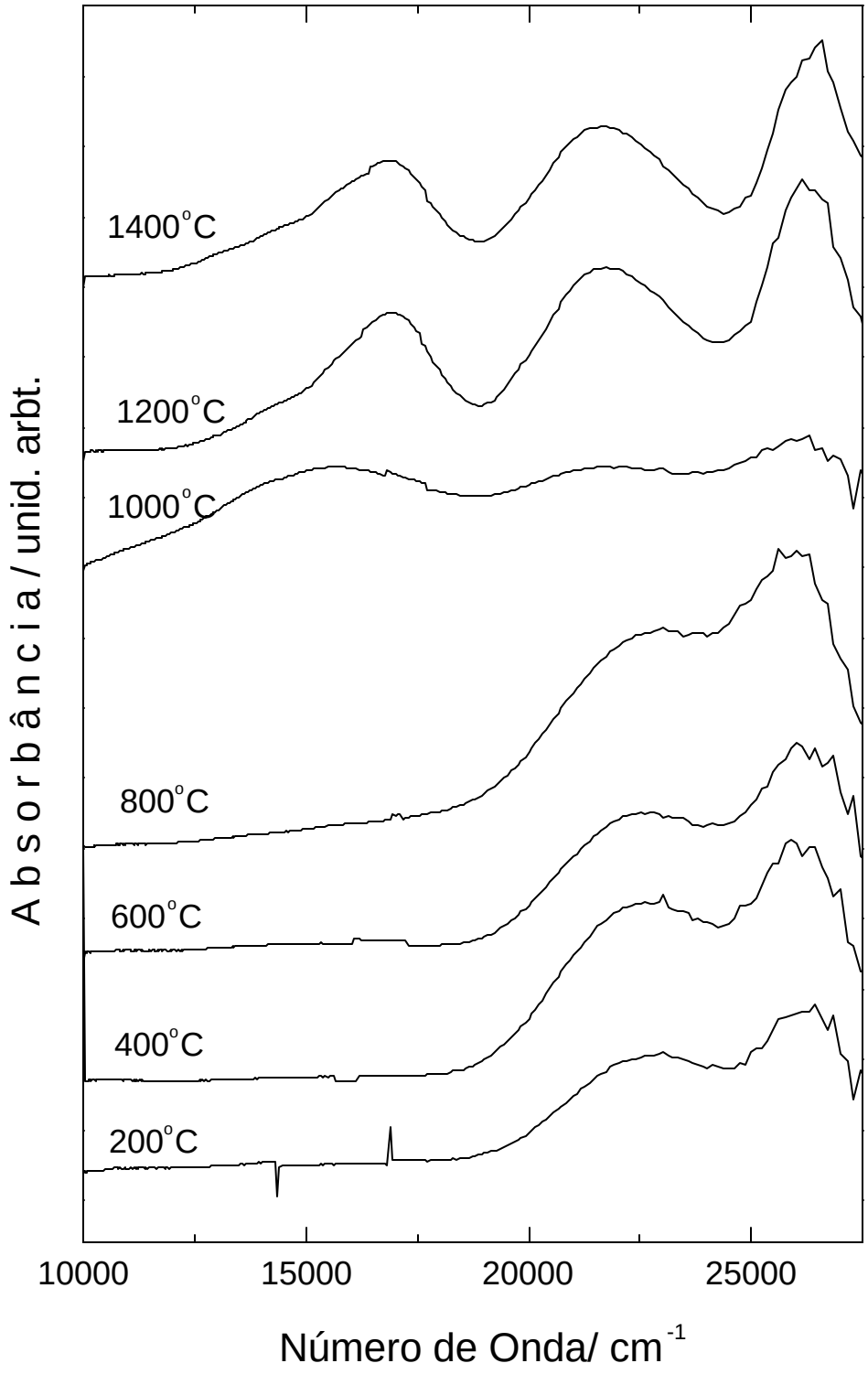


Figura 60. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de argônio.

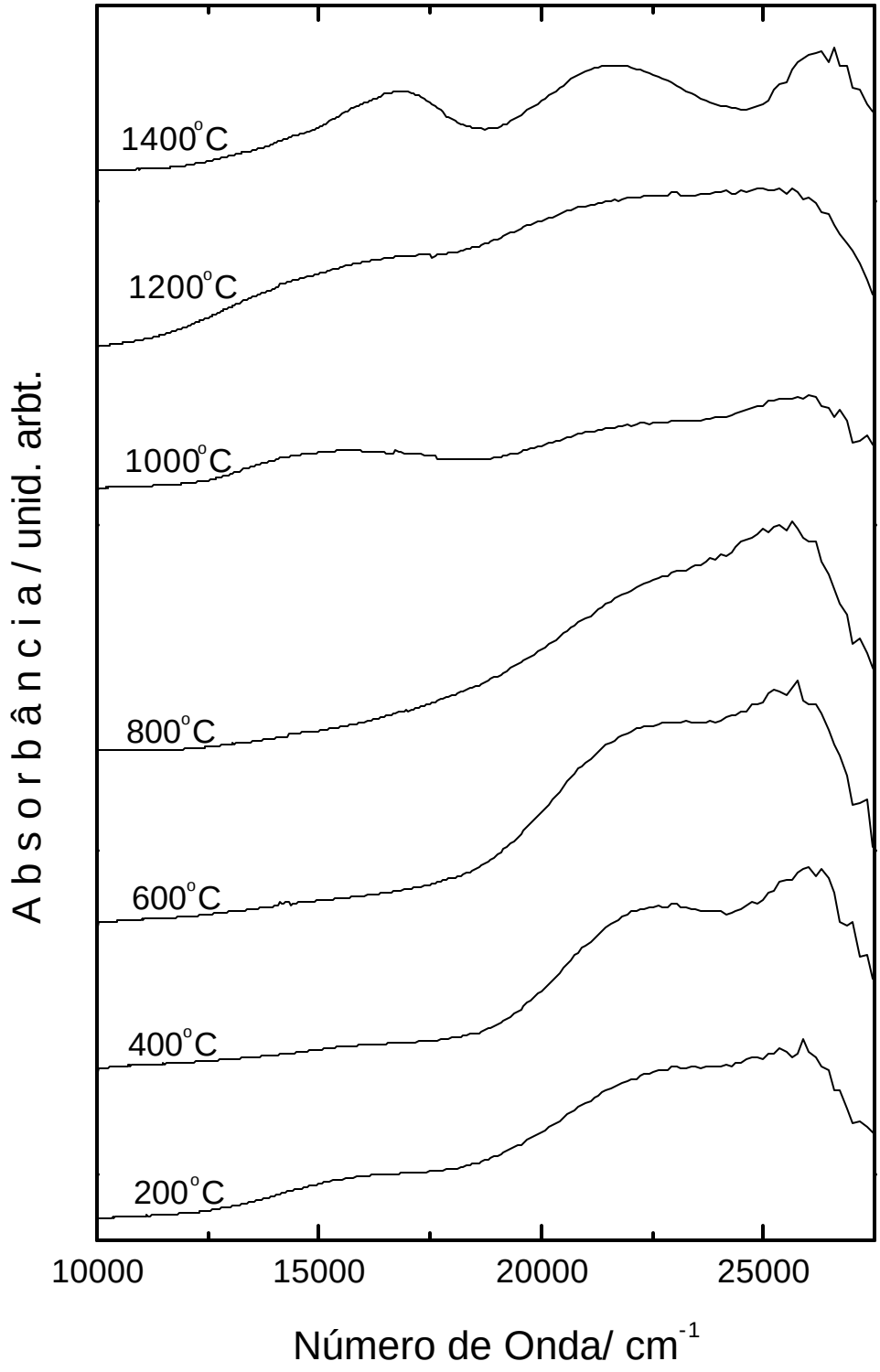


Figura 61. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático.

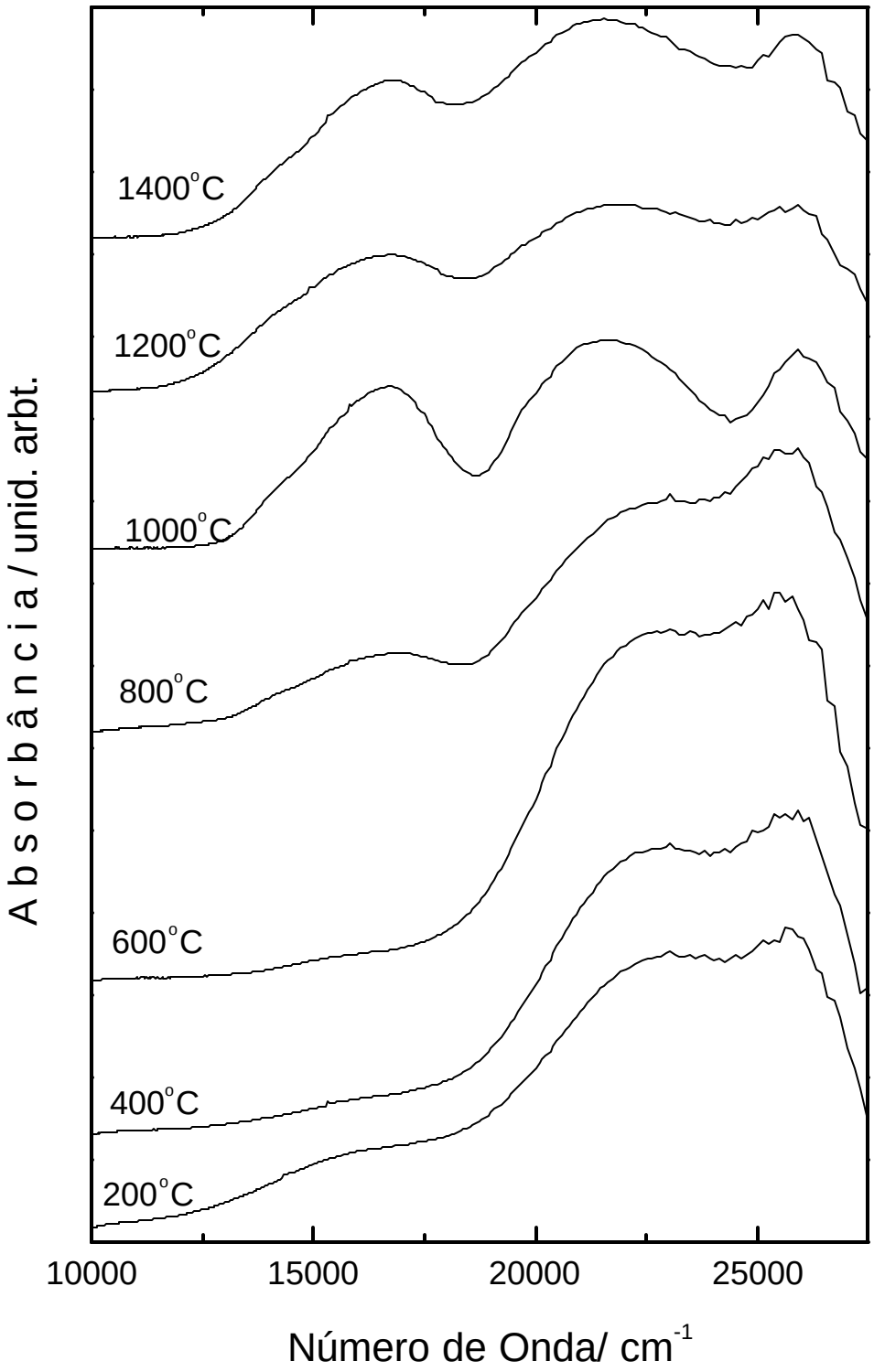


Figura 62. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratadas termicamente sob atmosfera de argônio.

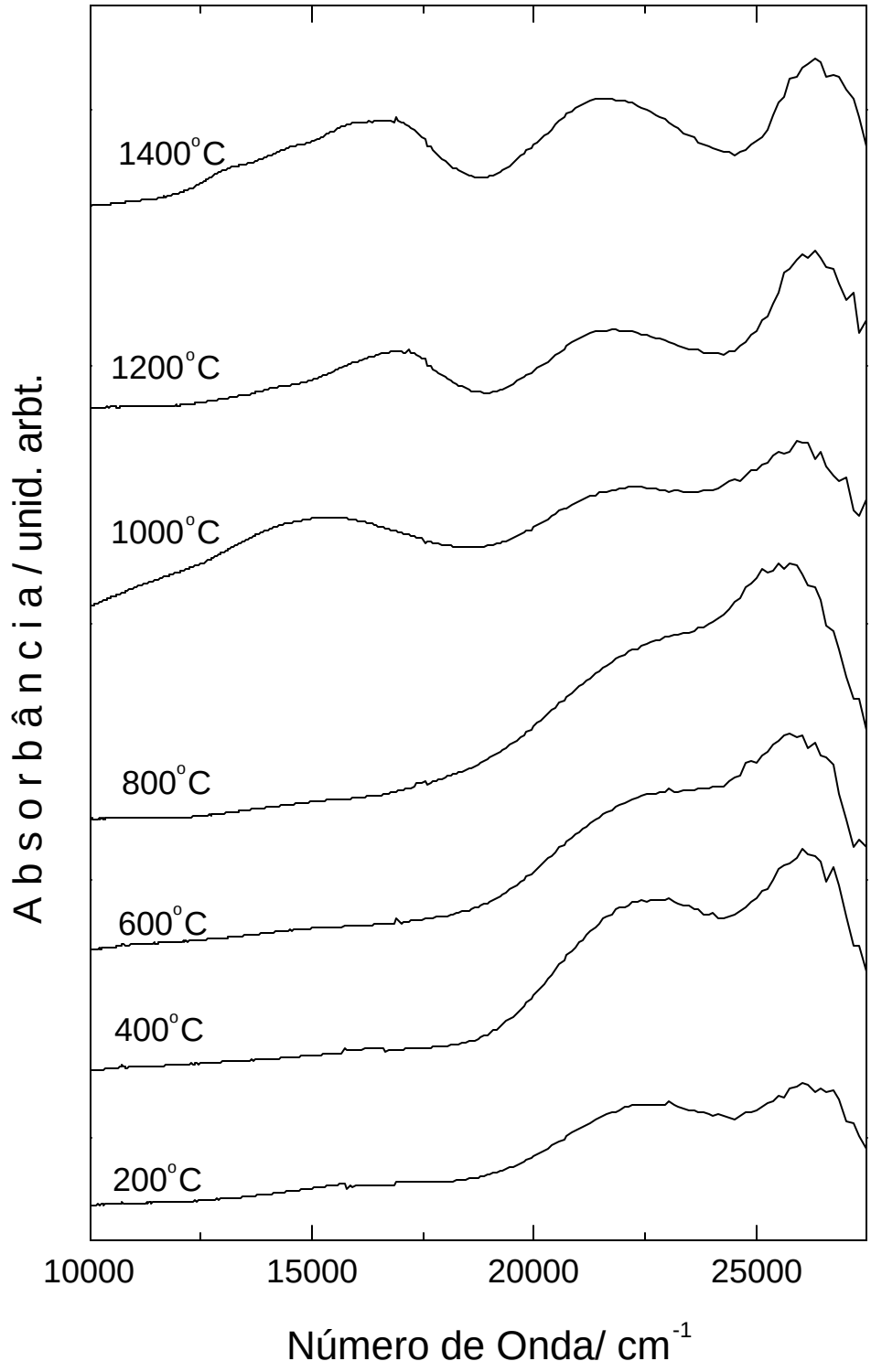


Figura 63. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático.

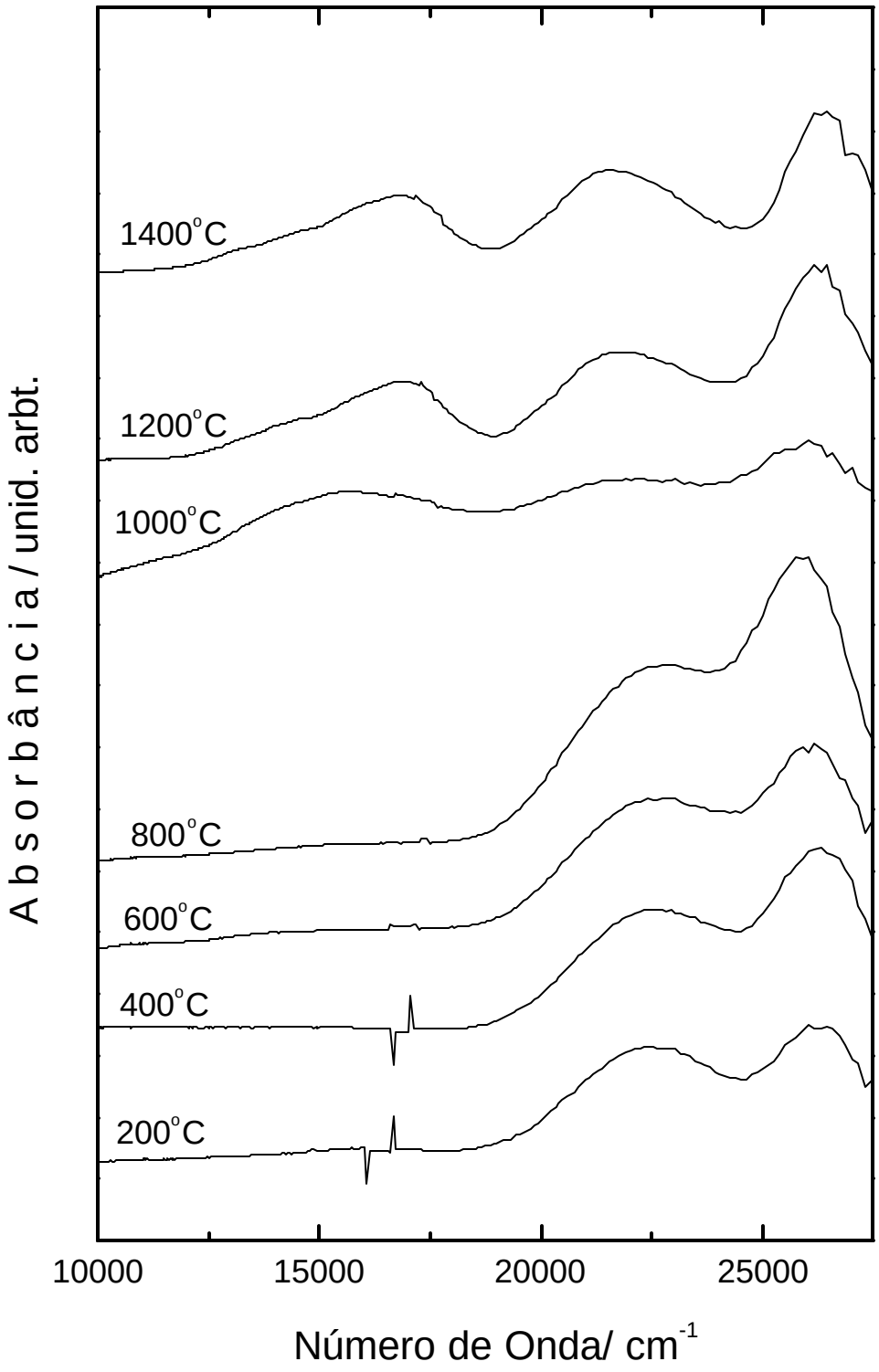


Figura 64. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratadas termicamente sob atmosfera de argônio.

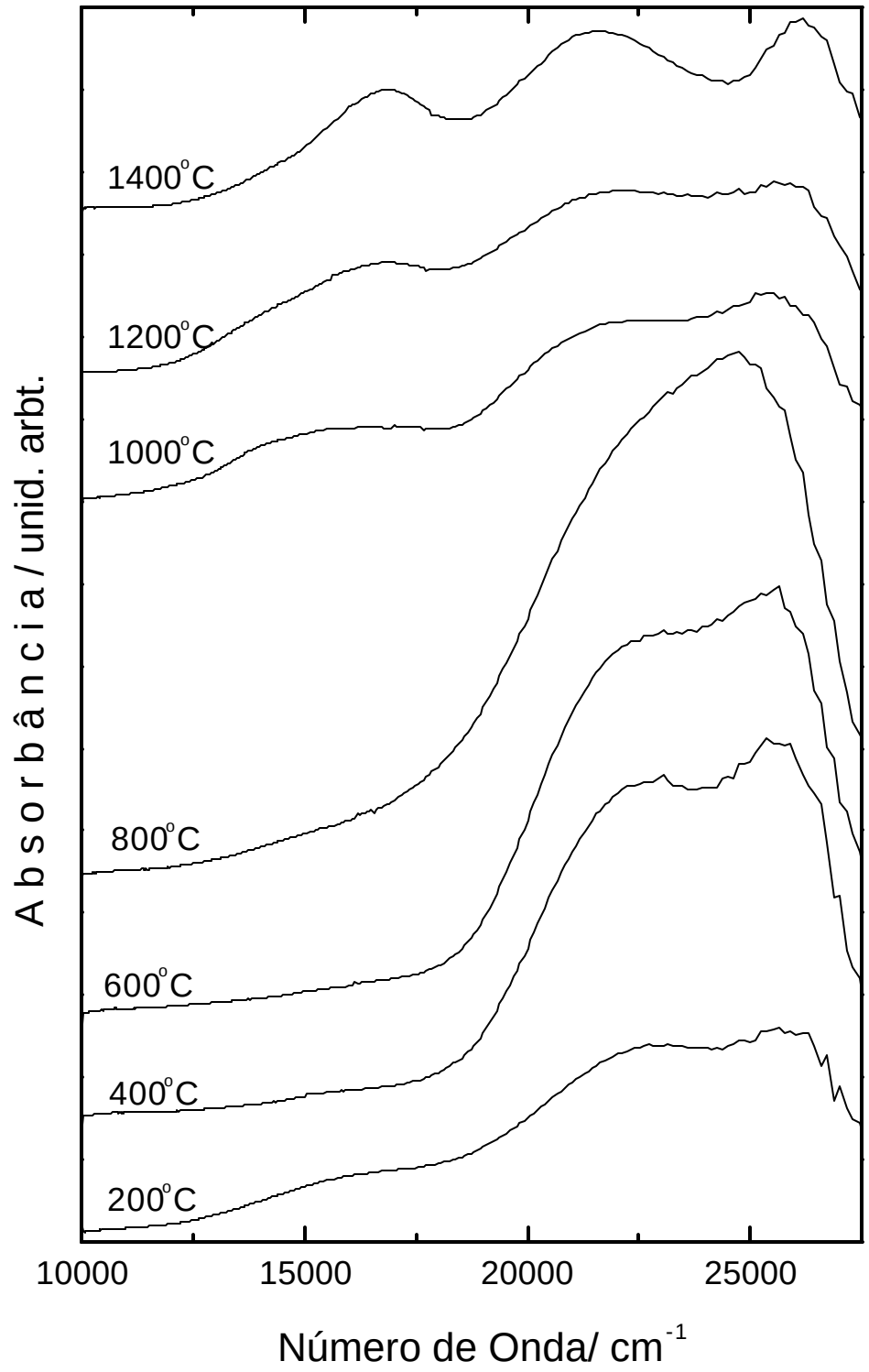


Figura 65. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático.

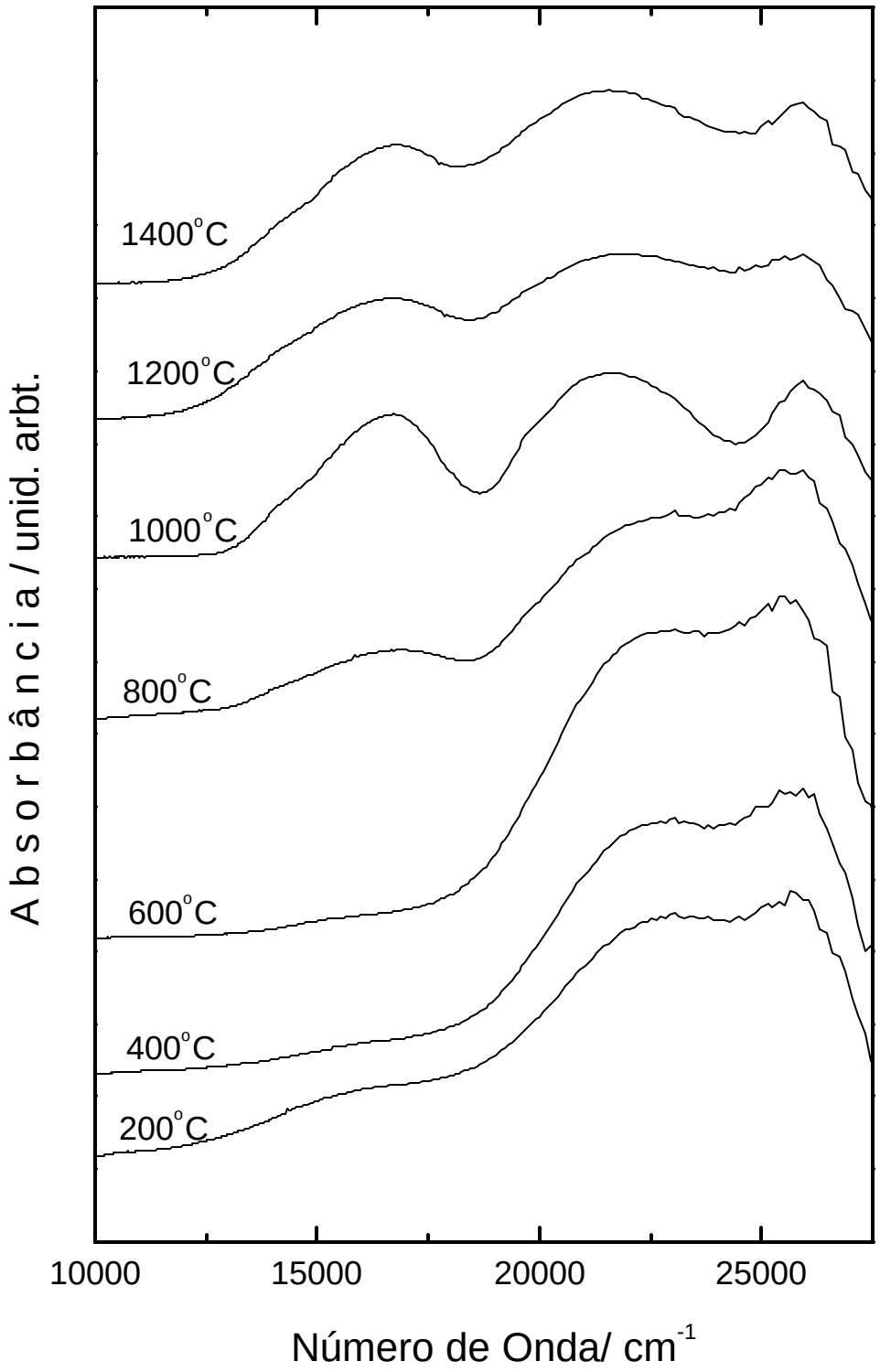


Figura 66. DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratadas termicamente sob atmosfera de argônio.

Tabela XXXI. Baricentros das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional ou banho de ultra-som a 80 ou 50°C sem tratamento térmico.

método de obtenção de SiO_2:Cr	Baricentro da banda/ cm^{-1}	
	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
aquecimento convencional a 50°C	16350	24000
aquecimento convencional a 80°C	16100	22650
banho de ultra-som a 50°C	16050	23590
banho de ultra-som a 80°C	16050	22700

Tabela XXXII. Baricentros das bandas do espectro DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	15250	21350	23300	26250	-----
400	------	------	21000	23000	26300	-----
600	------	-----	20900	22900	26150	-----
800	------	15050	22250	24500	25800	-----
1000	14650	16450	-----	22100	-----	26100
1200	15050	17000	-----	21950	-----	26300
1400	14750	16900	-----	21800	-----	26400

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXIII. Baricentro das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16550	22050	23450	26200	-----
400	------	16900	21400	23300	26200	-----
600	------	15950	21400	23400	26400	-----
800	------	17950	22250	23550	26000	-----
1000	14500	16800	-----	21850	-----	26300
1200	15150	17050	-----	21950	-----	26350
1400	15000	16950	-----	21800	-----	26450

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXIV. Baricentro das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16250	21600	23150	25850	-----
400	------	16900	21400	23300	25600	-----
600	------	17500	21900	23200	25600	-----
800	------	16750	22950	24450	25850	-----
1000	13900	15650	-----	22550	-----	26050
1200	13200	15550	-----	22300	-----	25800
1400	15150	16950	-----	21750	-----	26350

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXV. Baricentro das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16150	22250	23200	26200	-----
400	------	17450	21800	23400	25900	-----
600	------	16800	21550	23450	25850	-----
800	------	16650	21400	23050	25650	-----
1000	15450	17000	-----	21650	-----	26200
1200	15400	16950	-----	21700	-----	26250
1400	15000	16850	-----	21800	-----	26500

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXVI. Baricentro das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16350	21600	23150	26350	-----
400	------	17100	21550	23550	26200	-----
600	------	17700	21350	23300	26000	-----
800	------	14900	21800	23100	25950	-----
1000	14000	16250	-----	22350	-----	26150
1200	15300	17000	-----	22000	-----	26300
1400	14450	16750	-----	21800	-----	26400

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXVII. Baricentro das bandas DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16150	22100	23600	26300	-----
400	------	------	22000	23500	26250	-----
600	------	16450	22050	23600	26150	-----
800	------	16400	21950	23400	25900	-----
1000	14350	16650	-----	22100	-----	26200
1200	14900	17000	-----	22050	-----	26300
1400	15000	16950	-----	21800	-----	26500

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXVIII. Baricentro das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16300	21350	23250	26100	-----
400	------	16750	21650	23700	25900	-----
600	------	17650	21550	23250	25550	-----
800	------	15950	21900	23350	25550	-----
1000	14800	16900	-----	22050	-----	25900
1200	14150	16350	-----	22250	-----	26100
1400	15100	16850	-----	21750	-----	26300

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XXXIX Baricentro das bandas do DRS das amostras de sílica contendo crômio obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e tratamento térmico sob atmosfera de argônio.

T/°C	Baricentro da banda/ cm^{-1}					
	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$1t_1 \rightarrow 2e$	$^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$
200	------	16200	21500	23550	26050	-----
400	------	16950	21950	23400	25850	-----
600	------	16750	21250	23350	25850	-----
800	------	16700	20300	22600	25850	-----
1000	15350	16950	-----	21700	-----	26200
1200	14750	16750	-----	21900	-----	26100
1400	15750	16600	-----	21650	-----	26250

T = temperatura do tratamento térmico

Tabela XL. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr sem tratamento térmico.

Amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
c5	1635	817	2,0	37300	17400	16350
c8	1610	659	2,4	35550	14200	13500
u5	1605	807	2,0	36650	17200	16150
u8	1605	673	2,0	35550	14450	13750

* c = aquecimento convencional; u = banho de ultra-som; 5 = temperatura de obtenção de 50°C; 8 = temperatura de obtenção de 80°C.

Tabela XLI. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

Amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1525	931	1,6	36400	19600	18100
400	-----	---	---	-----	-----	-----
600	----	---	---	-----	-----	-----
800	1505	1362	1,1	41100	27700	24500
1000	1530	708	2,2	34450	15150	14300
1200	1700	647	2,6	37150	13950	13350
1400	1690	669	2,5	37050	14400	13700

Tabela XLII. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 50°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de fluxo de argônio.

amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1655	700	2,4	36700	15050	14250
400	1690	629	2,7	36850	13600	13000
600	1595	795	2,0	36400	16950	15900
800	1795	526	3,4	38200	11450	11050
1000	1640	710	2,3	36500	15250	14450
1200	1690	533	3,2	36200	11600	11150
1400	1700	549	3,1	36500	11950	11450

Tabela XLIII. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1625	705	2,3	36200	15150	14350
400	1690	629	2,7	36850	13600	13000
600	1750	540	3,2	37400	11750	11300
800	1675	815	2,1	38050	17400	16350
1000	1560	1197	1,3	39950	24700	22350
1200	1640	674	2,4	36200	14500	13800
1400	1695	687	2,5	37350	14800	14050

Tabela XLIV. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob aquecimento convencional a 80°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de fluxo de argônio.

amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1615	729	2,2	36200	15600	14750
400	1745	569	3,1	37500	12350	11900
600	1680	663	2,5	36900	14300	13600
800	1665	632	2,6	36400	13650	13000
1000	1710	584	2,9	36900	12650	12150
1200	1735	570	3,0	37300	12400	11900
1400	1685	682	2,5	37150	14700	13950

Tabela XLV. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

Amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1635	689	2,37	36250	14800	14050
400	1710	1710	2,70	37250	13700	13050
600	1770	1770	3,35	37700	11500	11100
800	1490	1490	1,51	36350	20600	18900
1000	1530	1530	1,76	35880	18350	17100
1200	1700	1700	2,70	37000	13600	12950
1400	1660	1660	2,30	36950	15450	14650

Tabela XLVI. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob banho de ultra-som a 50°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de fluxo de argônio.

amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$

200	1615	790	2,04	36700	16850	15850
400	----	---	---	-----	-----	-----
600	1645	738	2,23	36400	15800	15800
800	1640	717	2,28	36550	15400	14550
1000	1600	835	1,92	36850	17750	16600
1200	1690	598	2,83	36600	12950	12400
1400	1695	667	2,54	37200	14400	13700

Tabela XLVII. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático.

amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1630	711	2,29	36300	15250	14450
400	1675	704	2,37	37100	15150	14350
600	1765	528	3,34	37600	11500	11100
800	1595	787	2,02	36300	16750	15750
1000	1595	718	2,22	35700	15350	14550
1200	1660	728	2,28	37000	15600	14800
1400	1685	709	2,38	37350	15250	14450

Tabela XLIII. Valores de Dq, B, Dq/B e as transições $^4A_{2g} \rightarrow (^4T_{1g}(P), ^2T_{1g}(G)$, e $^2E_g(G))$ estimadas para as amostras de SiO_2:Cr obtidas sob banho de ultra-som a 80°C e submetida a tratamento térmico sob atmosfera de fluxo de argônio.

amostra	Dq	B	Dq/B	$^4T_{1g}(P)$	$^2T_{1g}(G)$	$^2E_g(G)$
200	1620	773	2,10	36650	16500	15550
400	1695	635	2,67	37000	13700	13100
600	1675	657	2,55	36750	14150	13500
800	1670	569	2,93	36050	12350	11850
1000	1660	652	2,55	36450	14050	13400
1200	1670	677	2,47	36800	14600	13850
1400	1660	535	3,10	35600	11600	11150

B.V. CONCLUSÕES

Concluímos que as amostras submetidas à tratamento térmico de 200 a 800^{o}C são não cristalinas e as espécies aquacomplexos de Cr^{3+} resultam na formação de íons cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Tratamento térmico a 1000^{o}C resulta na cristalização, ou início da cristalização das amostras mais condensadas e nesta condição o Cr^{3+} é o mais estável com banda de emissão na região do visível. O tratamento térmico nas temperaturas de 1200 e 1400^{o}C resulta na formação de cristobalita, estabilizando CrO_4^{4-} tetracoordenado no sítio tetraédrico da sílica (SiO_4^{4-}), resultando banda de emissão na região do infravermelho próximo. A maior oclusão e condensação do crômio nas amostras obtidas na temperatura de 80^{o}C resultam na maior variação de cor com o tratamento térmico, principalmente o método que envolve banho de ultra-som no qual a maior oclusão e/ou substituição do silício dificulta a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+}. Há que se ressaltar que existe um equilíbrio sinérgico entre a cristalização da sílica com a formação dos tetraedros de silício, a energia de estabilização de campo cristalino do crômio e a compensação de cargas, que proporciona as diferentes propriedades ópticas ao sistema SiO_2:Cr.

Anexo I

Propriedades espectroscópicas de Ba_2SiO_4:Cr

Ba_2SiO_4:Cr foi obtido por reação de estado sólido a partir de $BaCO_3$ (Merck p.a.), SiO_2 60HR (Merck p.a.) e Cr_2O_3 (Aldrich pureza 99,995%) a 1200^oC/4 h sob atmosfera de argônio. O sólido obtido foi cominuido por 60 min em moinho de bolas. A amostra foi caracterizada por: DRS, LS, XRD e FT-IR. Estruturalmente o Ba_2SiO_4 favorece a substituição de Si^{4+} por Cr^{4+}, e portanto, as características ópticas serão discutidas considerando-se este número de oxidação de crômio (d^2 tetraédrico). O DRS do Ba_2SiO_4:Cr, Figura AI.1, apresenta 4 bandas. Considerando-se o grupo pontual T_d, o primeiro ombro de absorção próximo de 9890 cm^{-1} (observar no detalhe) é atribuído à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2(F)$; desta transição pode-se obter o valor de Dq (Anexo III). Portanto, sendo o valor de Dq = 989 cm^{-1} e o valor de B = 525 cm^{-1}, tem-se que o valor de Dq/B = 1,88. Pelo diagrama de Tanabe-Sugano, Figura 12, pode-se prever as demais transições e atribuir de forma tentativa os ombros e bandas observados no espectro da Figura AI.1. As previsões e tentativas de atribuição estão listadas na Tabela AI.I.

Pode-se observar que há concordância nas posições previstas e observadas para a transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$, que é permitida por spin e por dipolo elétrico. A banda de baixa intensidade na região de 20000 cm^{-1} tanto pode ser atribuída à transição $^3A_2 \rightarrow {}^1T_2(D)$ como à $^3A_2 \rightarrow {}^1T_1(G)$. A maior discrepância ocorre na região inicial do UV onde a detecção já apresenta problemas. Nesta região também deve ocorrer transições de transferência de carga $O \rightarrow Cr^{4+}$.

É importante ressaltar que todas as atribuições foram feitas considerando-se o grupo pontual T_d. No entanto, sabe-se que o grupo pontual do Si^{4+} no Ba_2SiO_4 não é T_d, como pode ser visto na Tabela AI.II. Considerando-se o abaixamento de simetria para o grupo pontual C_s todas as transições consideradas passam a ser permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. A Figura AI.2, Diagrama de níveis de energia e regras de seleção previstas pela teoria de grupo para simetrias T_d e C_s, apresenta o diagrama de níveis de energia para o íon d^2 em simetria T_d e C_s e as regras de seleção previstas para esta simetria (DE). Na simetria C_s os termos ^3T são desdobrados em três novos termos

e todas as transições envolvidas são permitidas por dipolo elétrico em diferentes direções. Como o espectro foi obtido de amostra policristalina, esperava-se observar todas as transições. Observa-se na Figura AI.1 que há ombros na banda atribuída à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(D)$.

Os espectros de luminescência do Ba_2SiO_4:Cr medidos à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido estão representados na Figura AI.3. Observa-se uma banda alargada na região de maior energia com alguns picos finos. A banda fina próxima de 7300 cm^{-1} pode ser atribuída à transição $^1E \rightarrow {}^3A_2$ (notação T_d) proibida por spin. O alargamento observado na região de maior energia é atribuído à transição $^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2$, larga e permitida por spin. Como esta transição é independente de Campo Cristalino e tendo-se o valor de Dq/B pode-se pelo diagrama de Tanabe-Sugano estimar a energia esperada para essa transição. Como o valor de Dq é 525 cm^{-1} o valor da transição é 6800 cm^{-1} . O nível vibracional de mais baixa energia do estado excitado $^3T_2(F)$ está um pouco acima em energia do estado ^1E, ver diagrama de Tanabe-Sugano, Figura 12 e diagrama de coordenadas de configuração, Figura 13b. Devido à proximidade destes dois níveis, o pico aparece alargado. Pode-se pela desconvolução da banda situar essa transição permitida por spin em aproximadamente 8050 cm^{-1}. O valor de Δ Stokes é 1140 cm^{-1}. Na banda localizada em aproximadamente 7300 cm^{-1} pode-se observar dois picos, um a 7377 cm^{-1} e outro a 7264 cm^{-1}. Esse dubleto é atribuído ao desdobramento do ^1E em $^1A'$ e $^1A''$ na simetria C_s. Essa separação correspondente à diferença de energia de 113 cm^{-1} está relacionada à distorção dos ângulos tetraédricos, ver Tabela AI.II. Essa separação é concordante com a distorção T_d ou desvio médio do ângulo $T_d(\delta)$ (Lachwa e Reinen, 1989) também observado para Mn(V) na mesma matriz, onde δ = 1,80 (Ferracin e colaboradores, 1997).

Em regiões de energia menor ocorrem transições vibrônicas. O pico em 7064 cm^{-1} corresponde a uma diferença de energia da transição eletrônica de cerca de 300 cm^{-1} (ΔE = 313 cm^{-1} se considerarmos a componente de maior energia do desdobramento). Em outros sistemas de Cr^{4+}, Mn^{5+} e Fe^{6+} o acoplamento vibrônico tem sido atribuído à deformação δ de O-M-O e estiramento MnO (Brunold, 1994). No caso de $Ba_2SiO_4:Mn^{5+}$ (Ferracin e colaboradores, 1997), identificou-se a progressão do vibrônica,

considerando-se a deformação tipo $\nu_2(E)$ de O-Mn-O. Para Cr^{4+}, Nakamoto (1978), considerou as seguintes atribuições ao CrO_4^{4-}.

$[Cr^{IV}O_4]^{4-}$	$\nu_1(A_1) = \nu_s$	$\nu_2(E) = \delta_d$	$\nu_3(F_2) = \nu_d$
N^o de Onda / cm^{-1}	806	~ 300	855

Assim a transição que ocorre em 7064 cm^{-1} é uma componente vibracional da transição $^1E \rightarrow {}^3A_2$. Poderia, como no caso do Mn^{5+}, ser observada a progressão vibrônica com $2\nu_2$ e $3\nu_2$. Neste caso de Cr^{4+} observa-se ombros em aproximadamente 6764 cm^{-1} e 6464 cm^{-1} que correspondem a diferença de 300 e 600 cm^{-1}, respectivamente. A intensidade alta da primeira vibrônica não pode ser explicada senão pelo ganho da intensidade da banda permitida por spin.

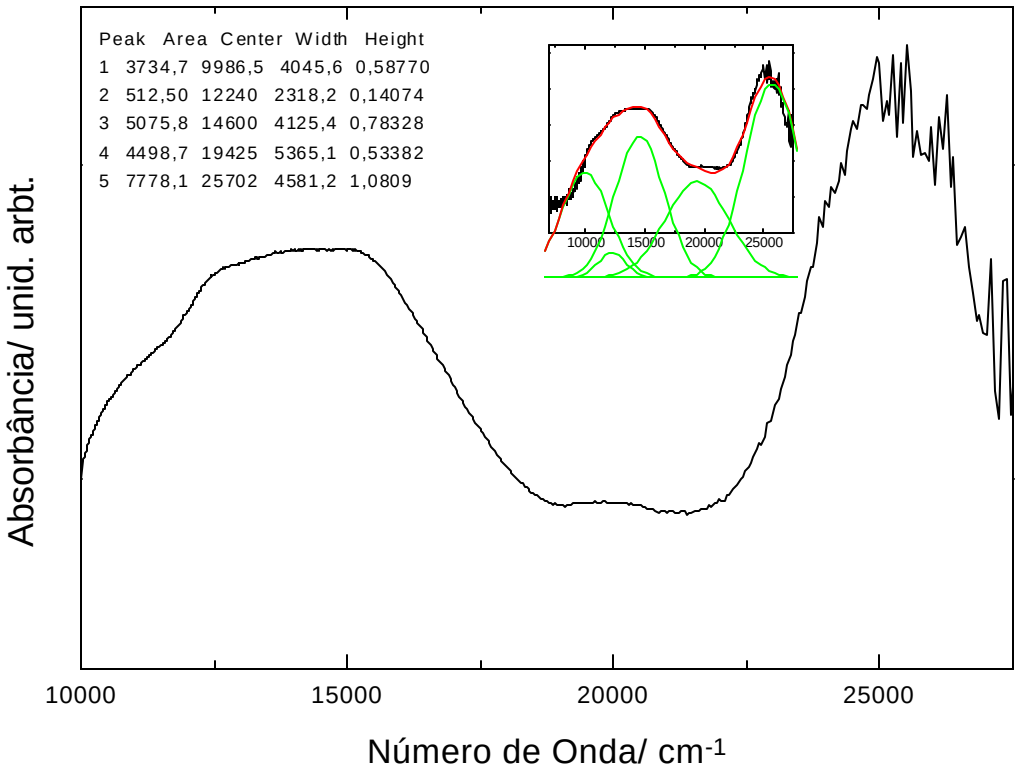


Figura AI.1. DRS de Ba_2SiO_4:Cr.

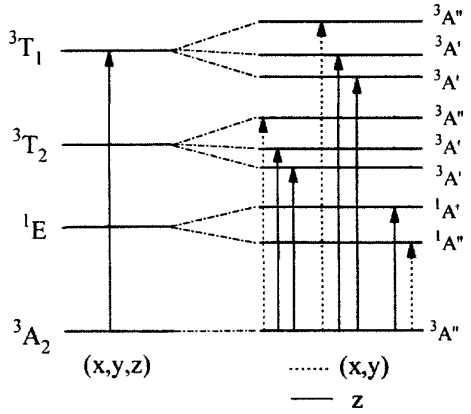


Figura AI.2. Diagrama de níveis de energia e regras de seleção previstas pela teoria de grupo para simetrias T_d e C_s. As linhas pontilhadas na simetria C_s indicam transições permitidas por dipolo elétrico para E||(x,y) e as linhas sólidas indicam transições permitidas por dipolo elétrico para E||z, adaptada de Hömmerich e colaboradores (1993).

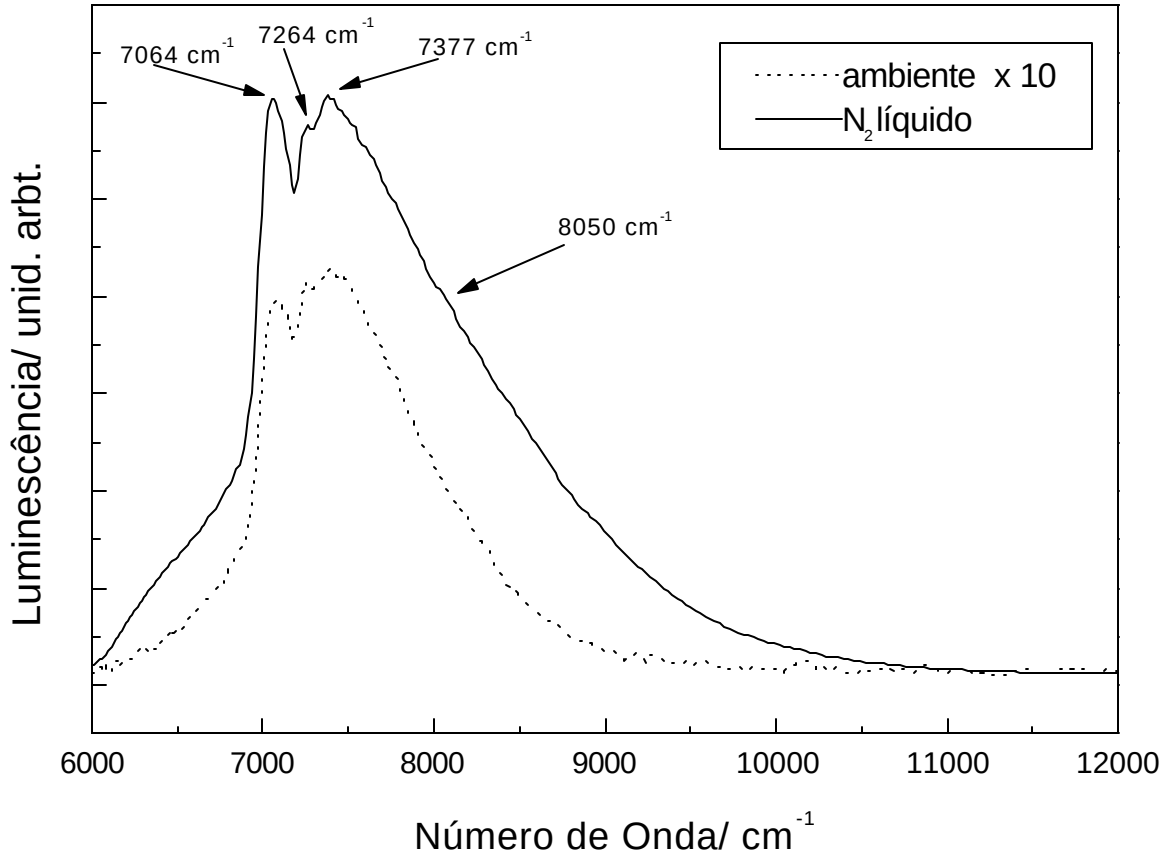


Figura AI.3. EL de Ba_2SiO_4:Cr.

Tabela AI.I. Transições eletrônicas, regras de seleção e freqüências previstas para d^2 em simetria T_d e as observadas para $Ba_2SiO_4:Cr^{4+}$.

Transição	Regra de seleção: proibição por	Nº de Onda Aproximadas	
		Prevista[(a)]	Observada[(b)]
$^3A_2 \rightarrow {}^1E(D)$	spin	9.400	
	D.E.		
$\rightarrow {}^3T_2(F)$	—	(c)	9.890
	D.E.		
$\rightarrow {}^3T_1(F)$	—	14.700	14.700
	—		
$\rightarrow {}^1A_1(G)$	spin	15.750	ombro
	D.E.		
$\rightarrow {}^1T_2(D)$	spin	18.900	
	D.E.		
$\rightarrow {}^1T_1(G)$	spin	21.525	
	—		
$\rightarrow {}^3T_1(D)$	—	23.363	25.000
	—		

(a) prevista considerando Dq/B = 1,88 e B = 525 cm^{-1}

(b) observada

(c) utilizada para cálculo de Dq.

D.E. = dipolo elétrico = T_2 (Td).

Tabela AI.II. Distâncias interatômicas e ângulos de ligação para Ba_2SiO_4 (desvios padrões são aproximadamente 0,007 Å e 0,3º) (Tillmanns e Grobe, 1974).

Distância Interatômica / Å		Ângulos (2θi) / º	
Si-O(1)	1,614	O(1)-Si-O(3)	110,0
Si-O(3) (2x)	1,632	O(1)-Si-O(2)	113,2
Si-O(2)	1,652	O(2)-Si-O(3)	110,1
(média)	1,632	O(3)-Si-O(2) (2x)	106,8

$\delta_{O\text{-}M\text{-}O} = 1/6\Sigma \left| 2\theta_i - 2\theta_{Td} \right| = 1{,}8$ onde $2\theta_{Td} = 109{,}5^{o}$ (Lachwa e Reinen, 1989).

Anexo II. Desconvolução de bandas de DRS das amostras

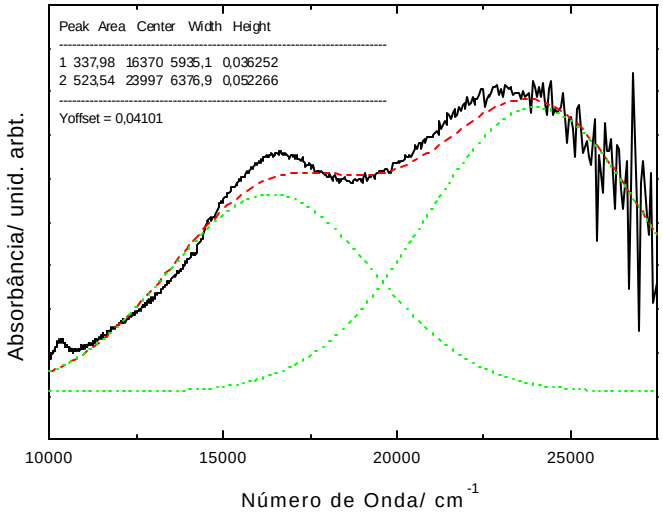


Figura A.II.1. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C sem tratamento térmico (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

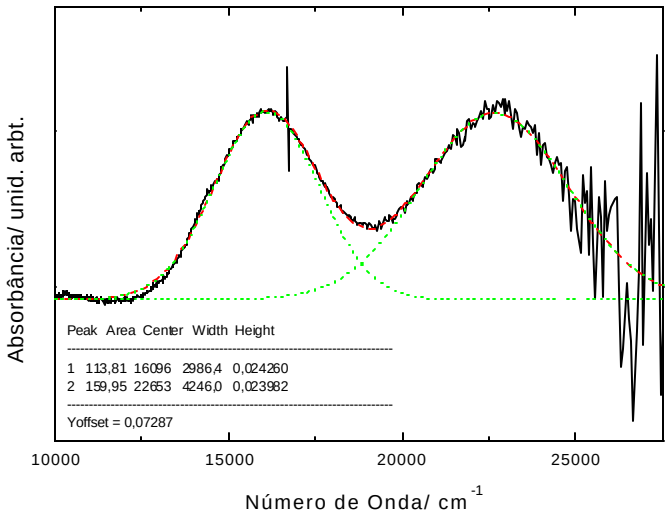


Figura A.II.2. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C sem tratamento térmico (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

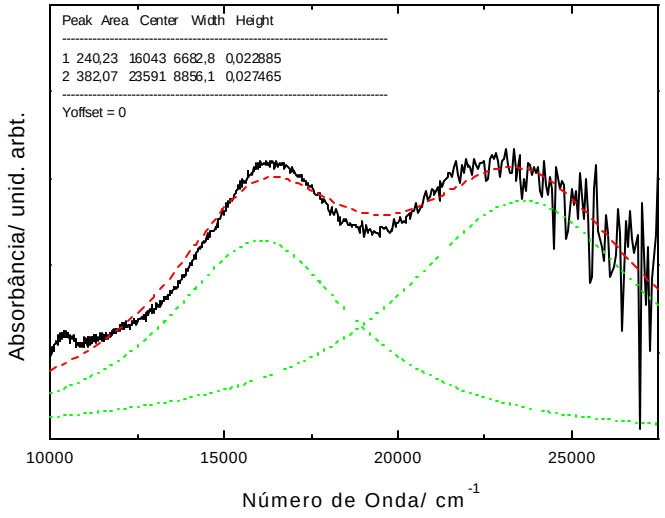


Figura A.II.3. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C sem tratamento térmico (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

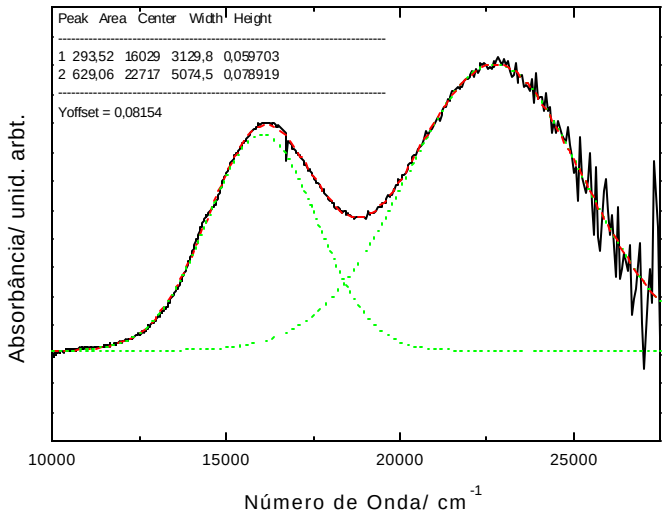


Figura A.II.4. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C sem tratamento térmico (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

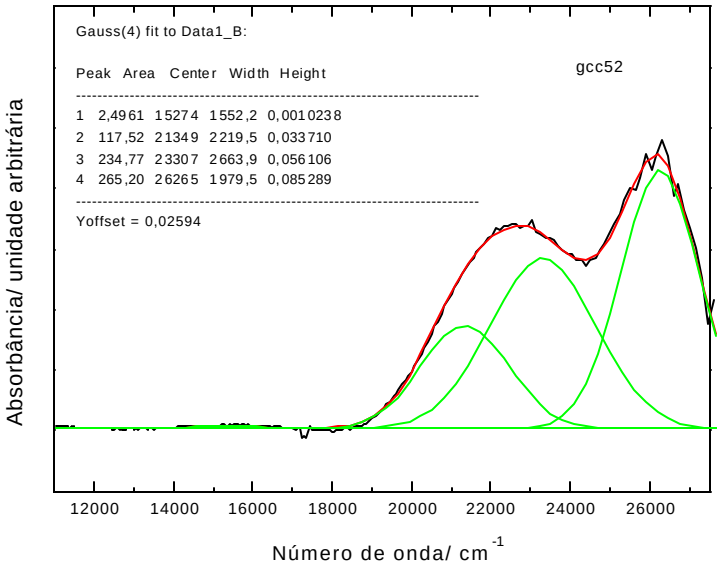


Figura A.II.5. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

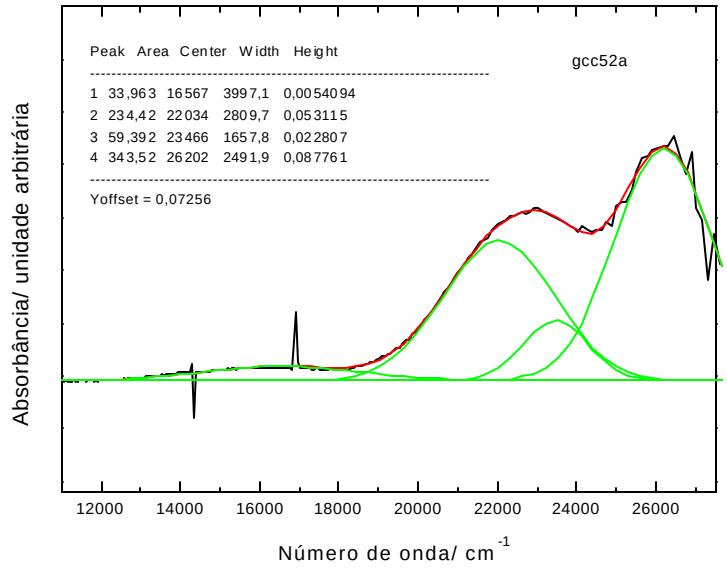


Figura A.II.6. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

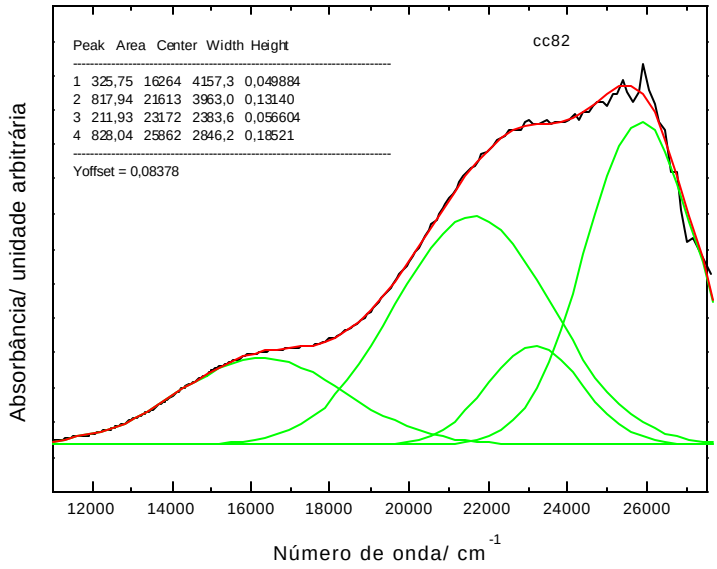


Figura A.II.7. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

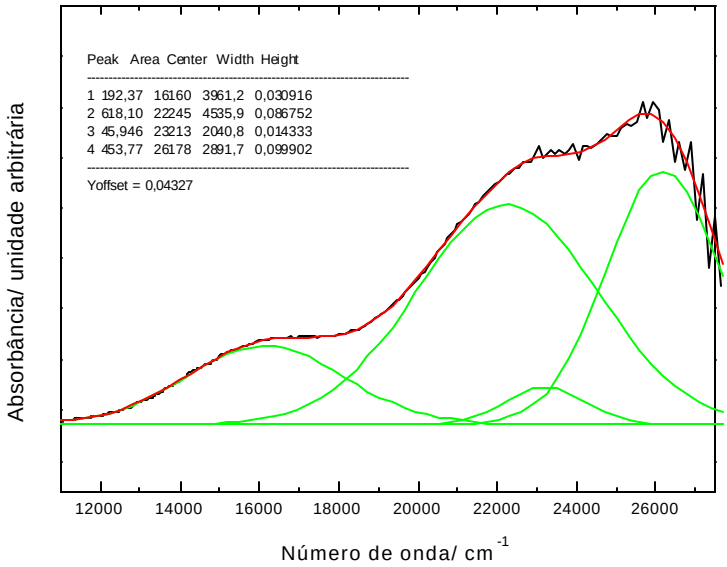


Figura A.II.8. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

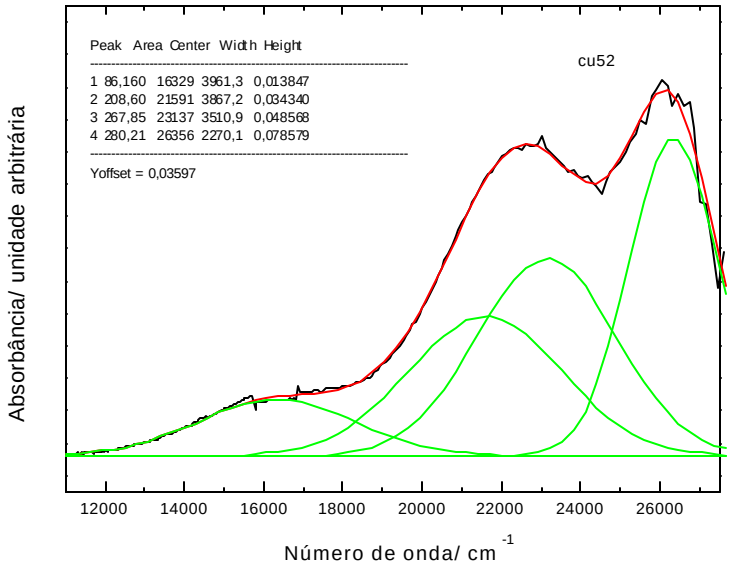


Figura A.II.9. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

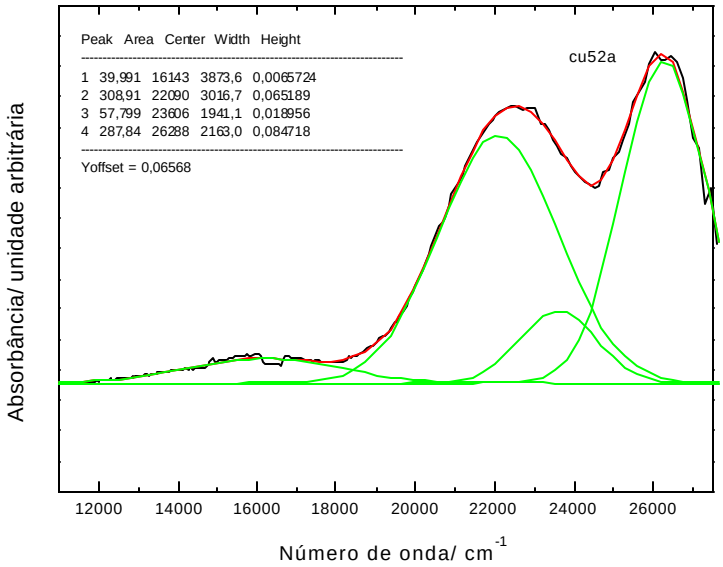


Figura A.II.10. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

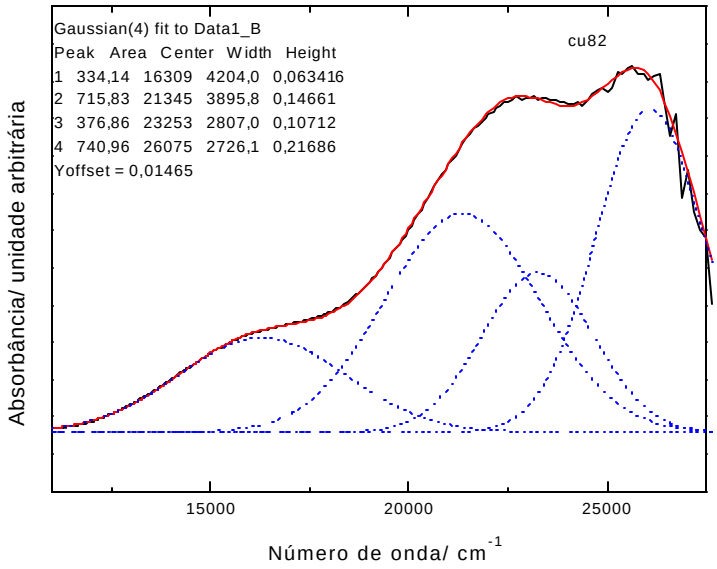


Figura A.II.11. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

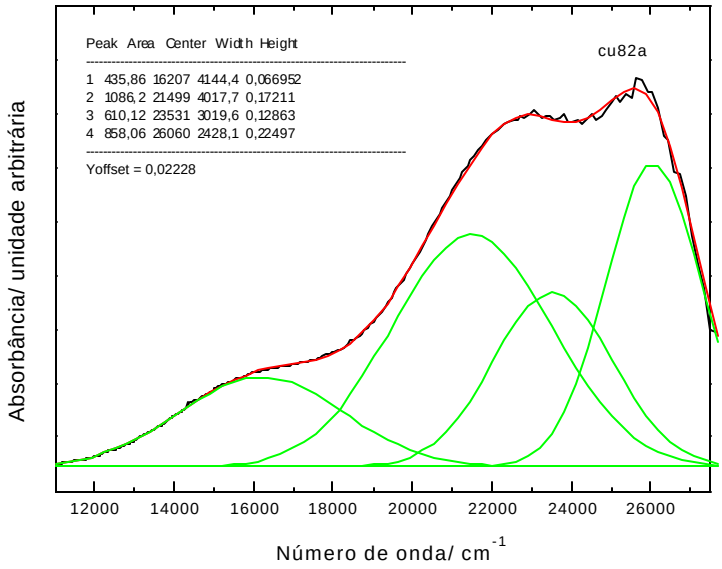


Figura A.II.12. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

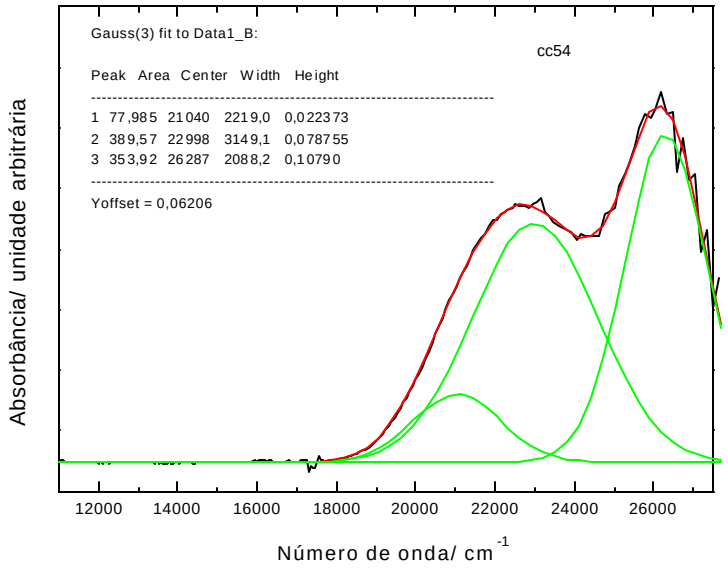


Figura A.II.13. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

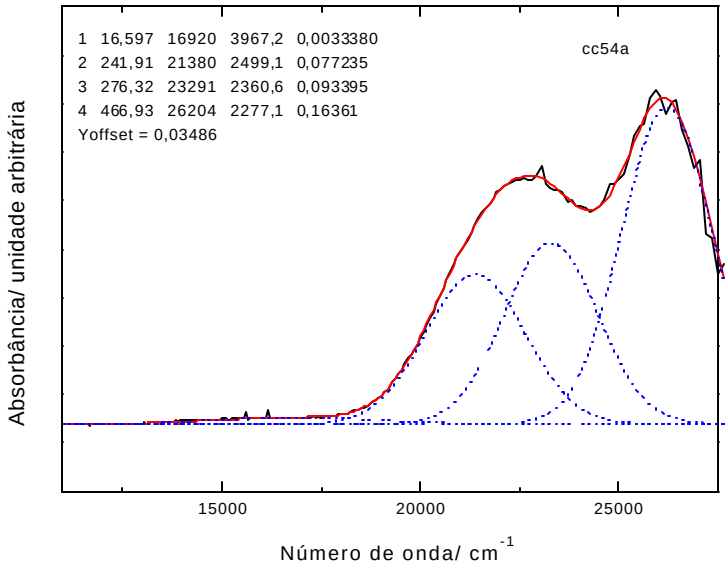


Figura A.II.14. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

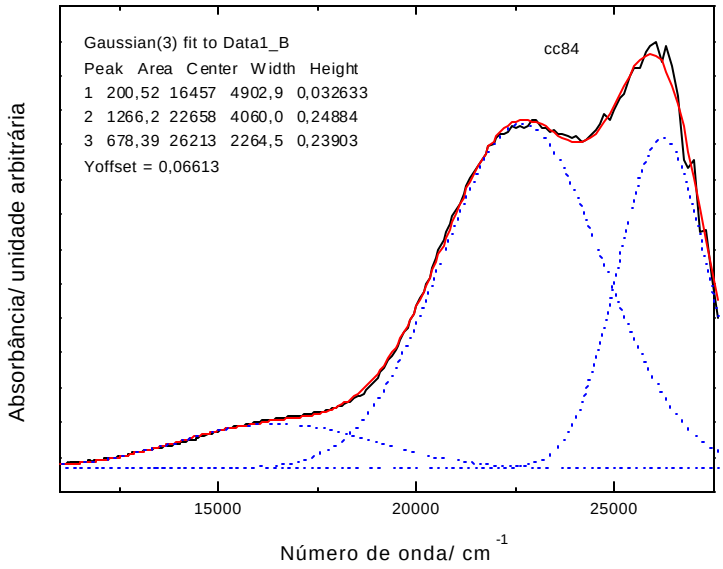


Figura A.II.15. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

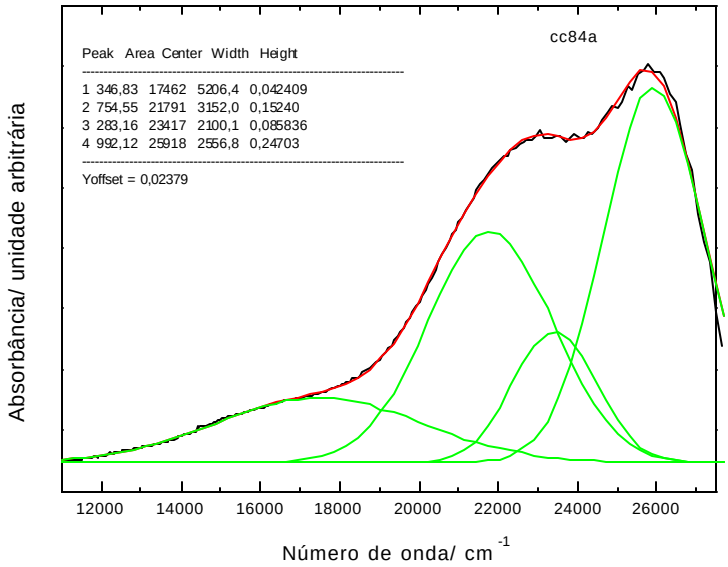


Figura A.II.16. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

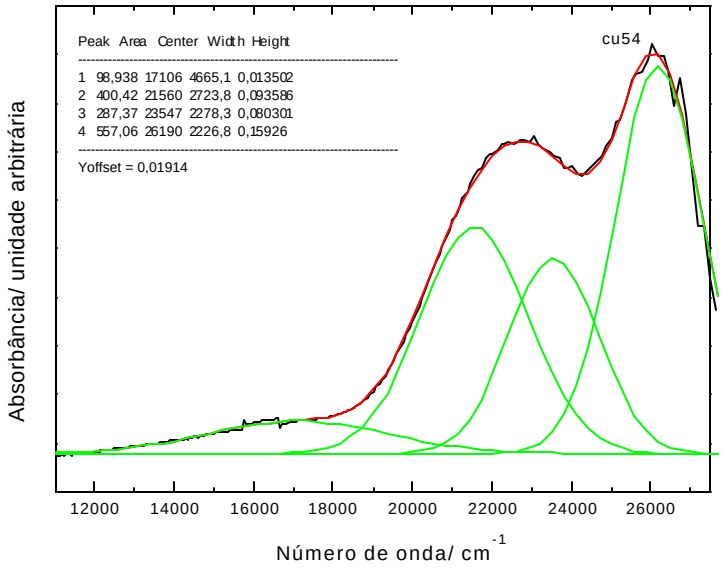


Figura A.II.17. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

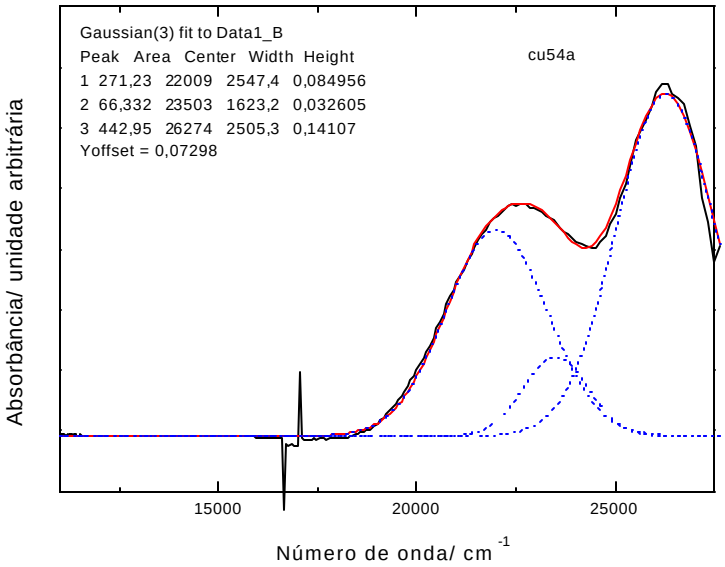


Figura A.II.18. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

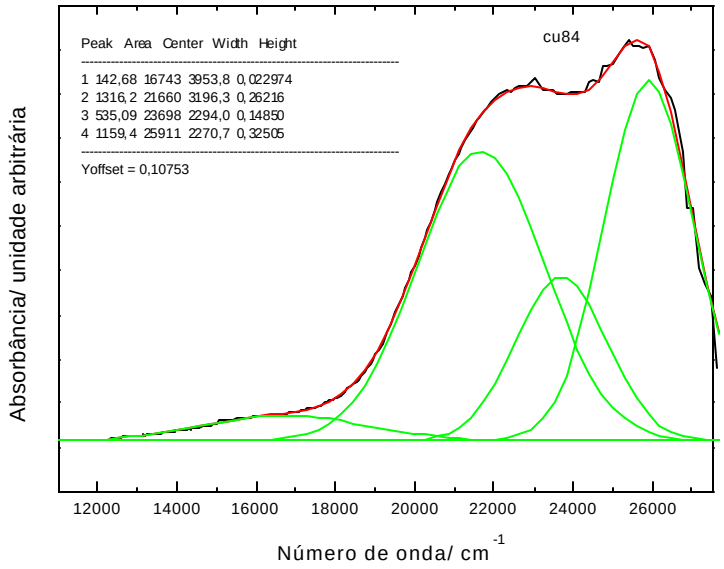


Figura A.II.19. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

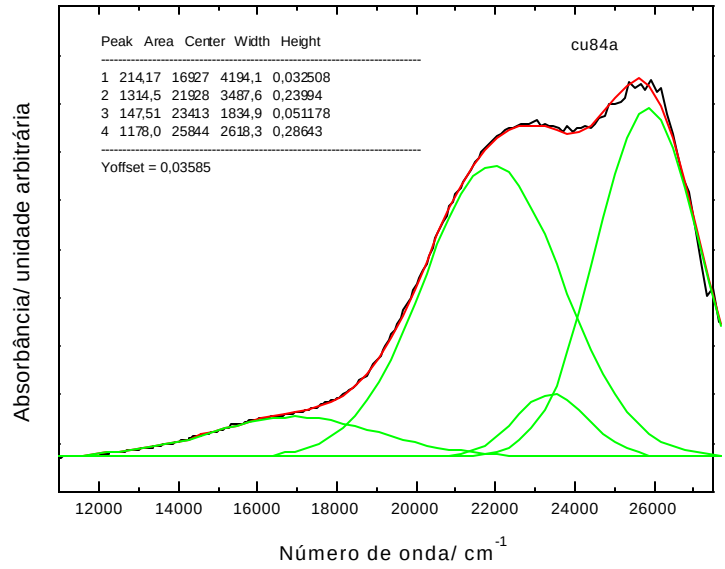


Figura A.II.20. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

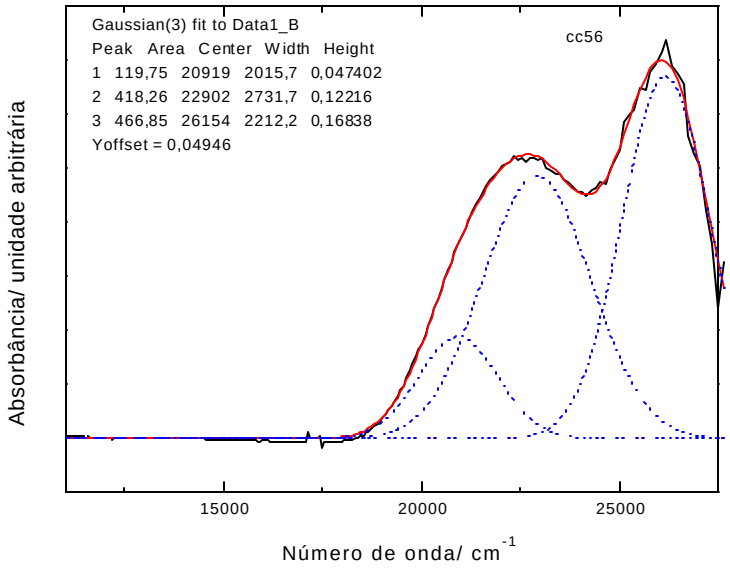


Figura A.II.21. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

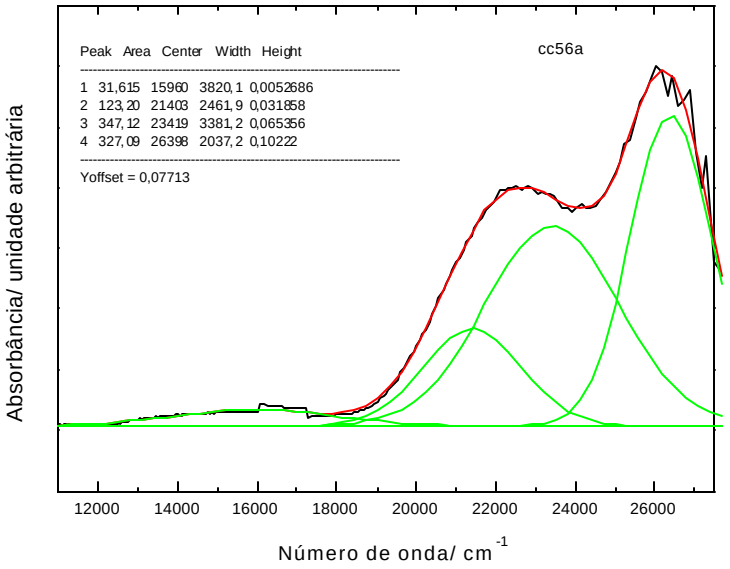


Figura A.II.22. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de argônio (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

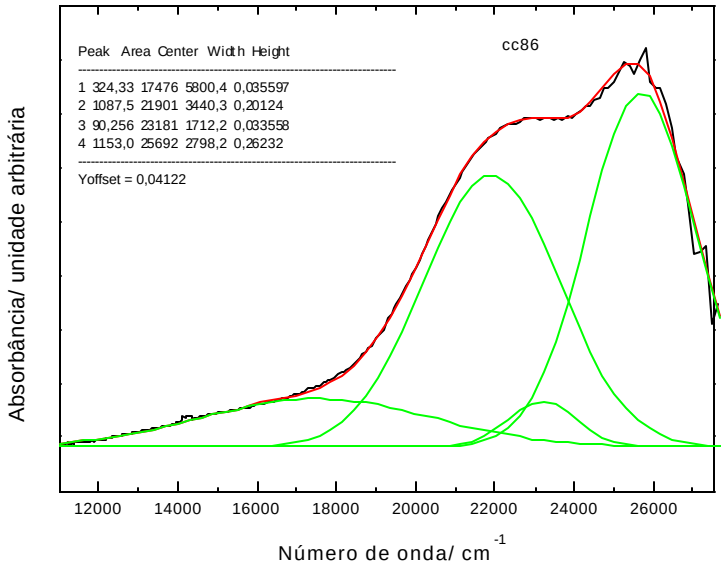


Figura A.II.23. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

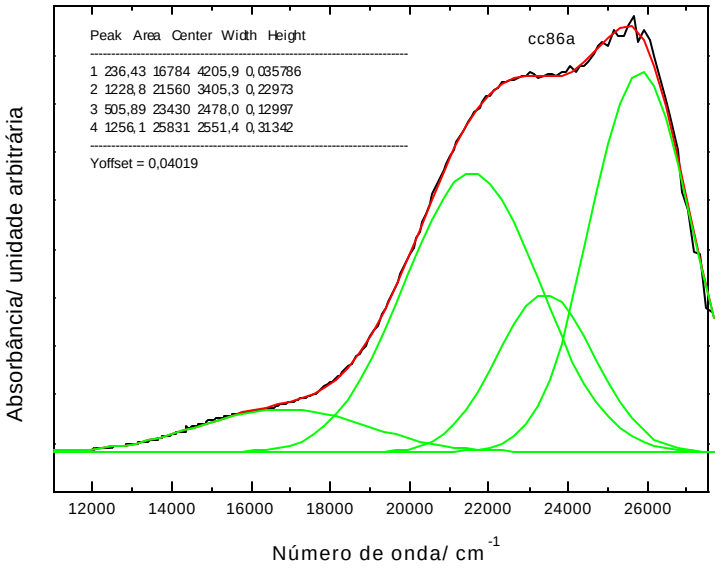


Figura A.II.24. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de argônio (—); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

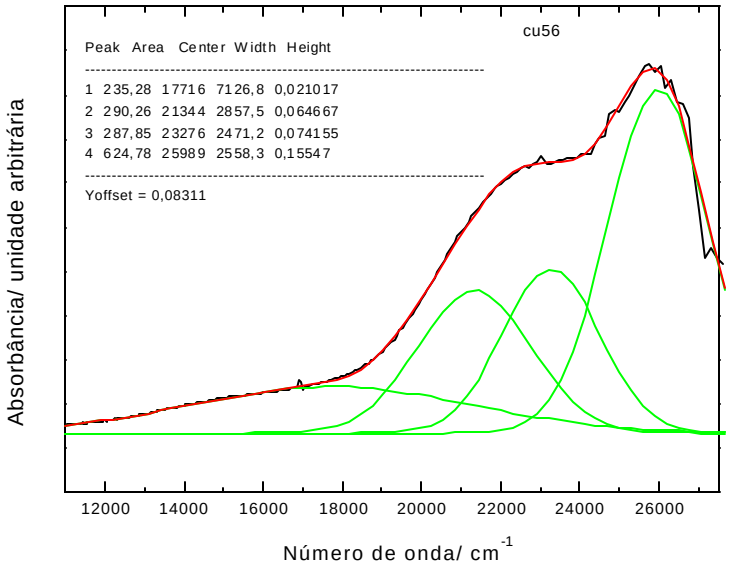


Figura A.II.25. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

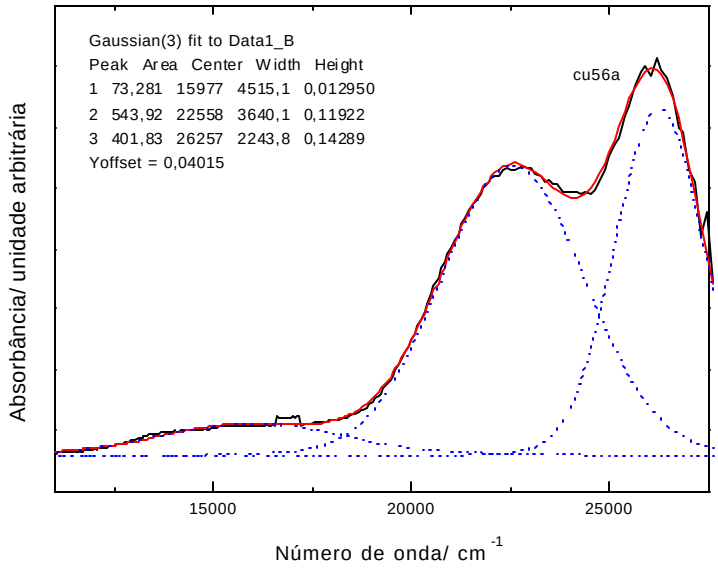


Figura A.II.26. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

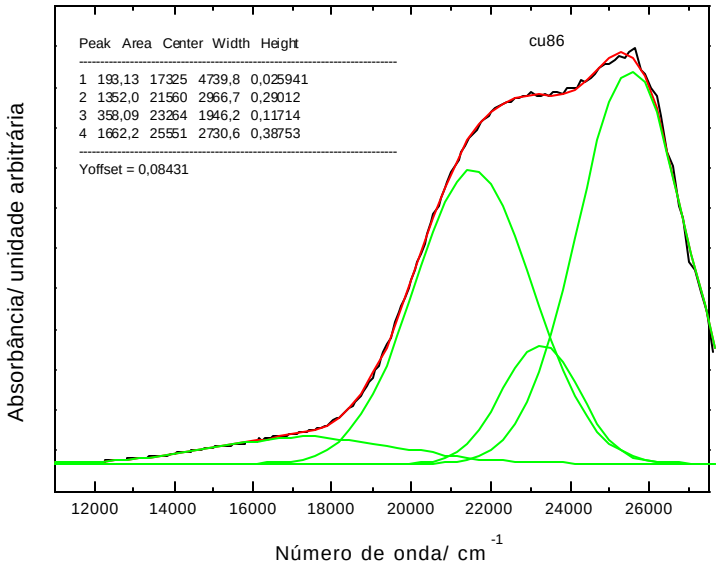


Figura A.II.27. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

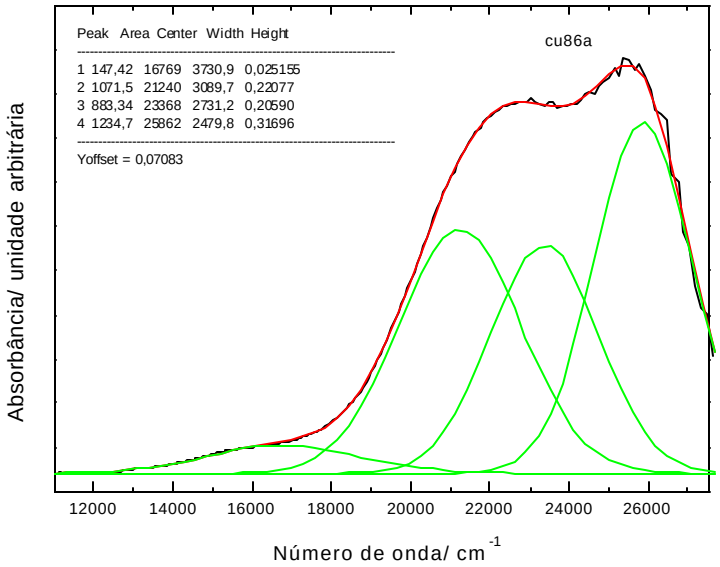


Figura A.II.28. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 600°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

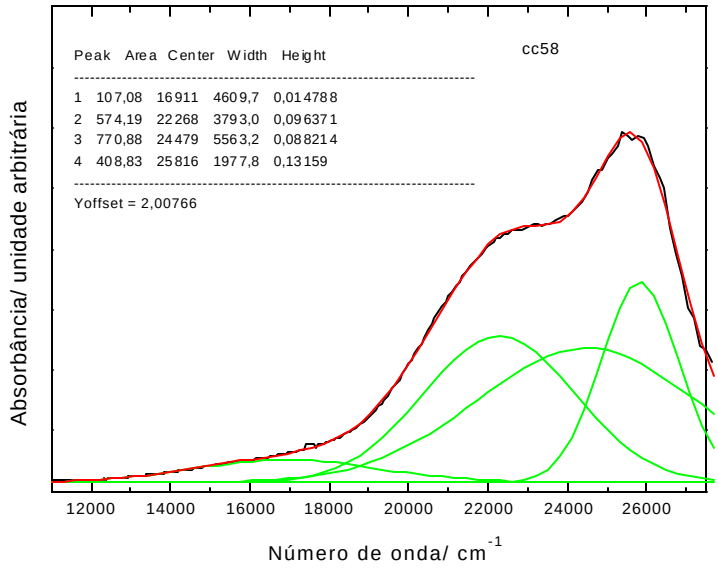


Figura A.II.29. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

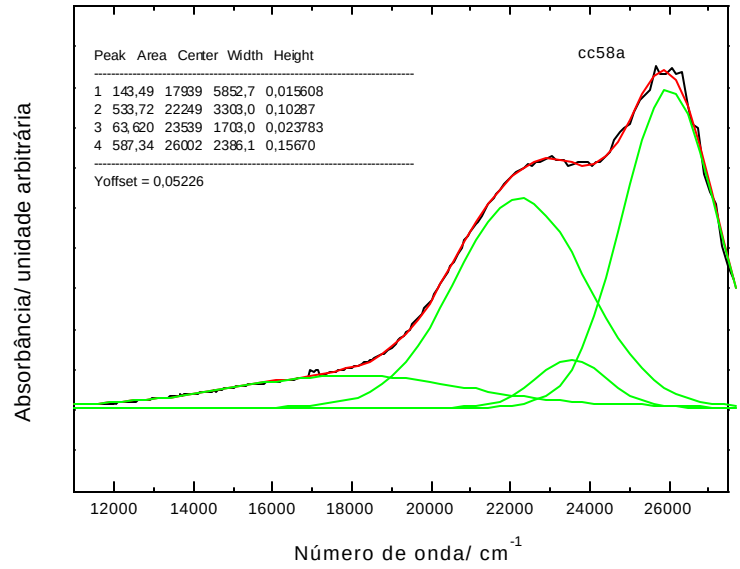


Figura A.II.30. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

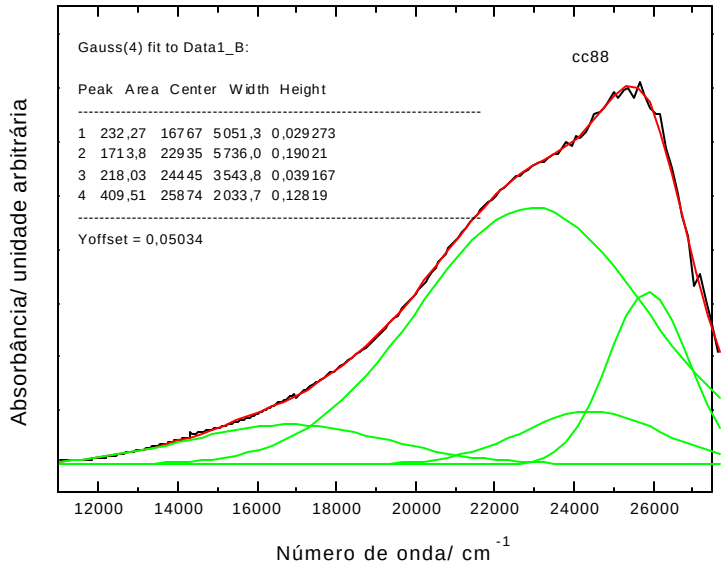


Figura A.II.31. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

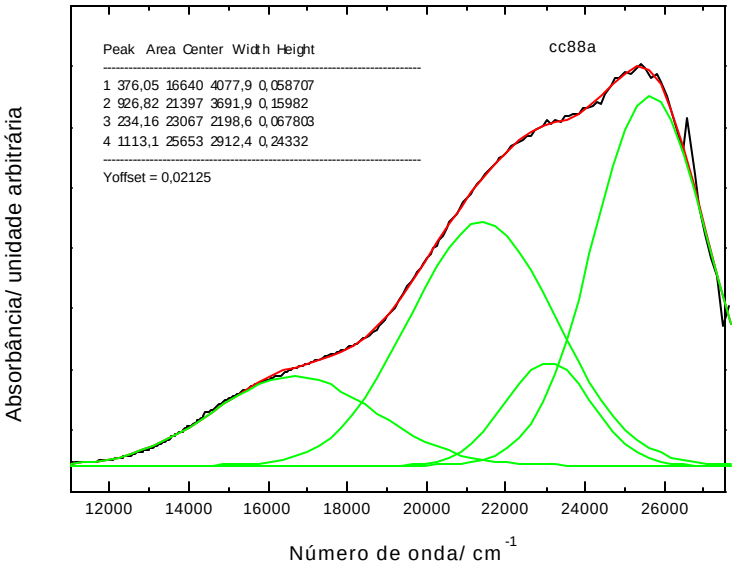


Figura A.II.32. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

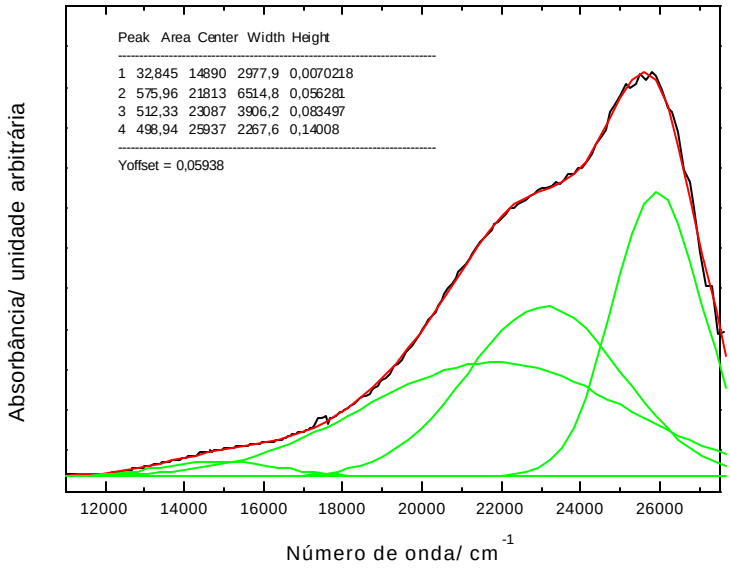


Figura A.II.33. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

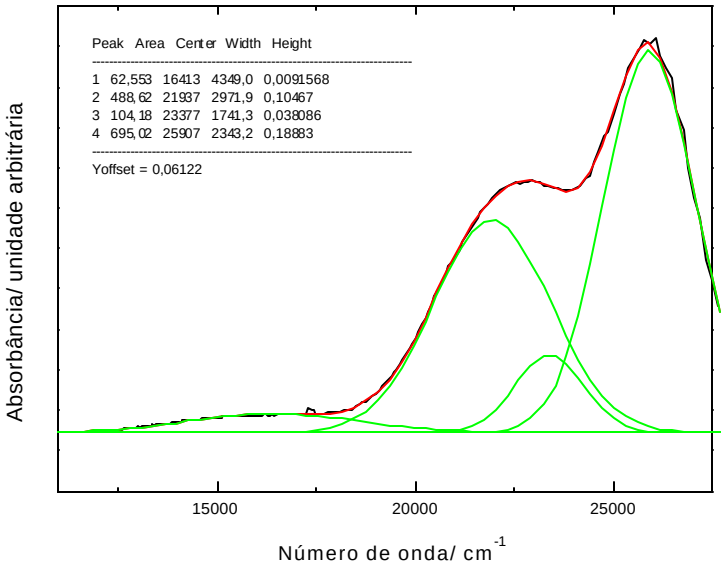


Figura A.II.34. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

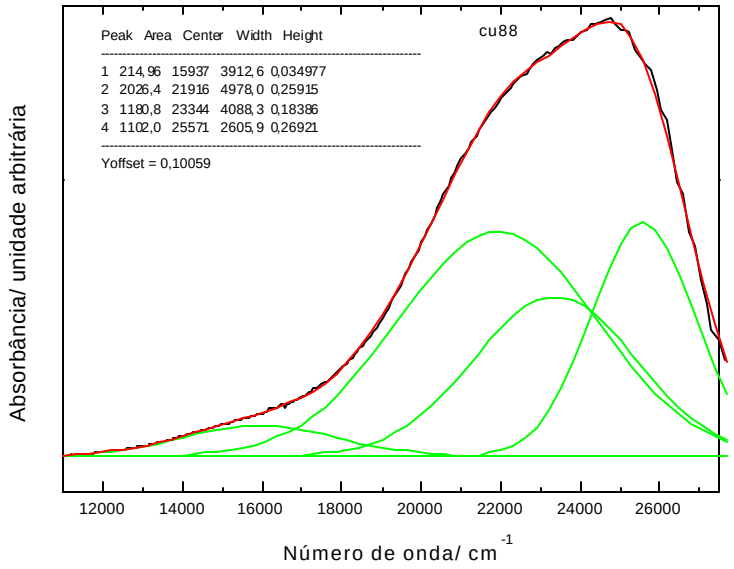


Figura A.II.35. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

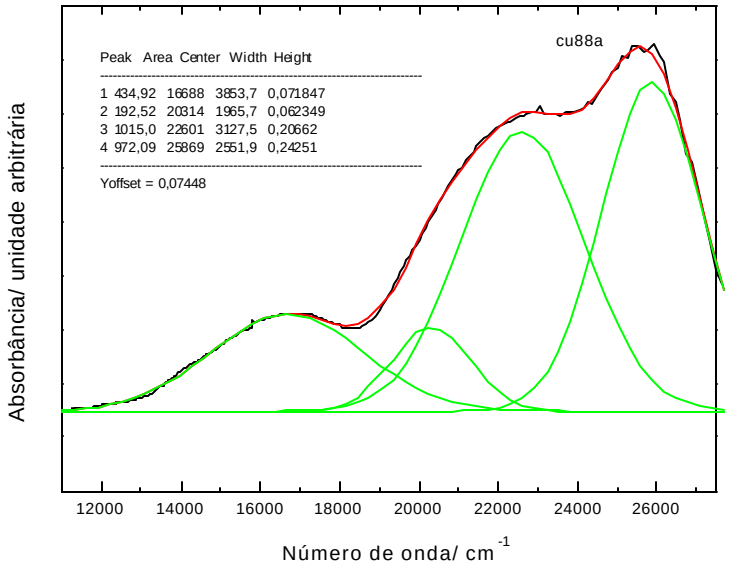


Figura A.II.36. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 800°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

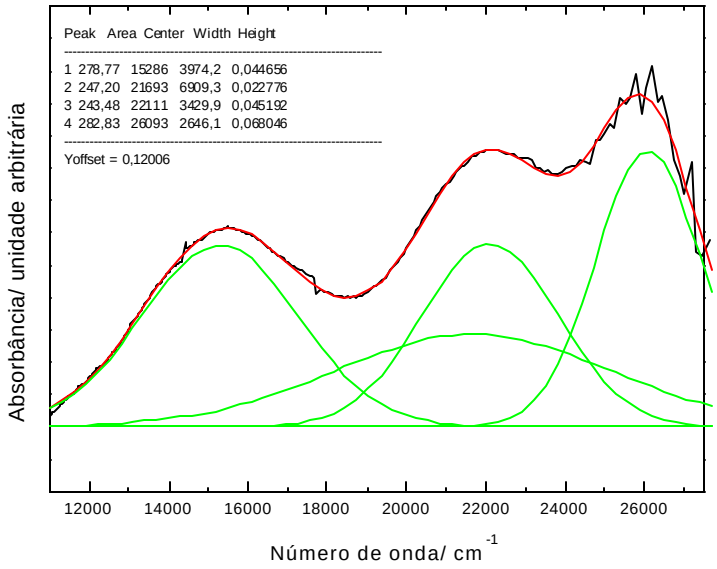


Figura A.II.37. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

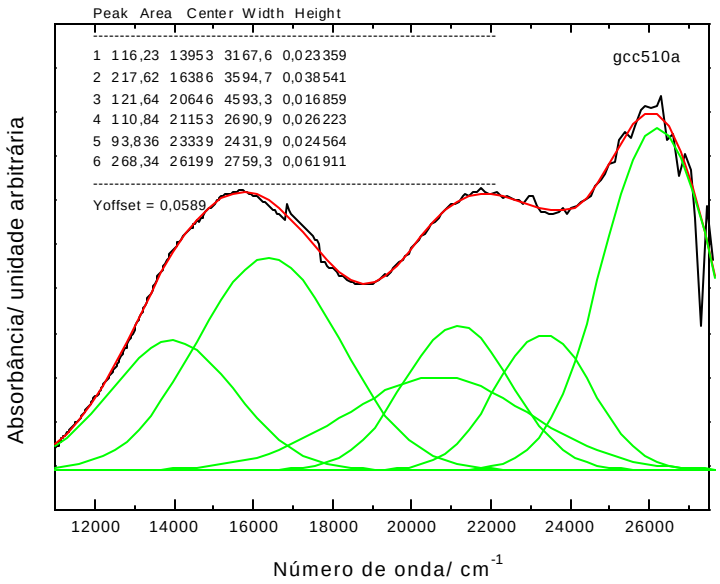


Figura A.II.38. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

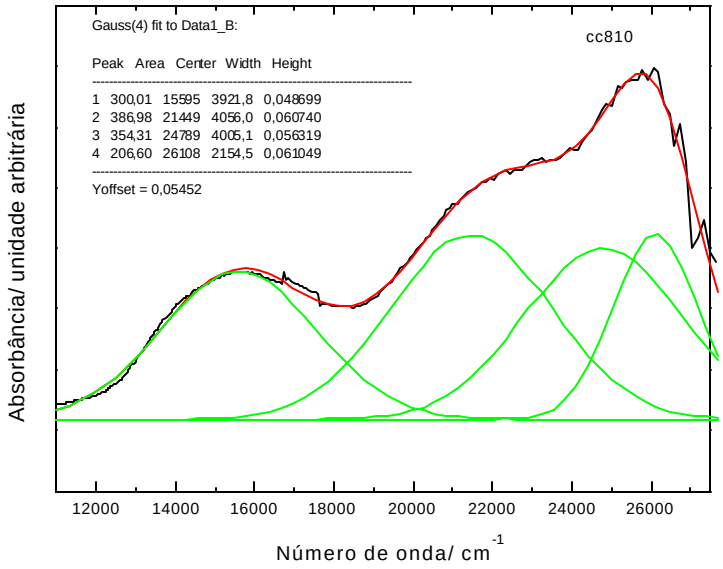


Figura A.II.39. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

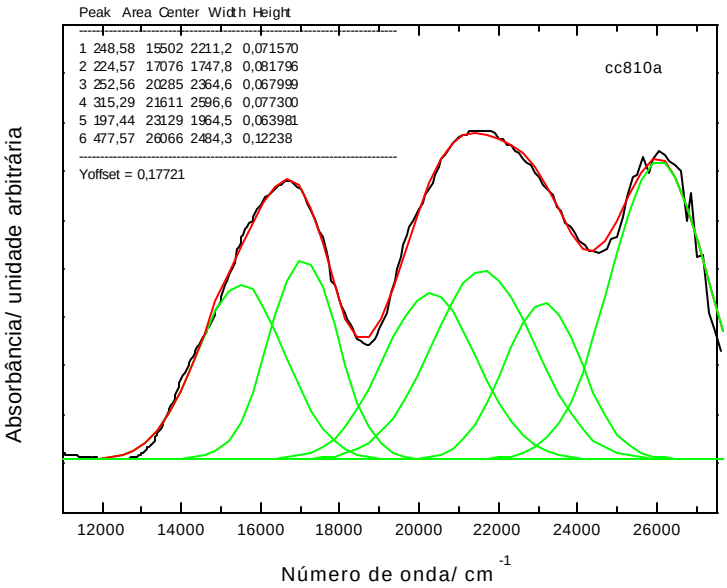


Figura A.II.40. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

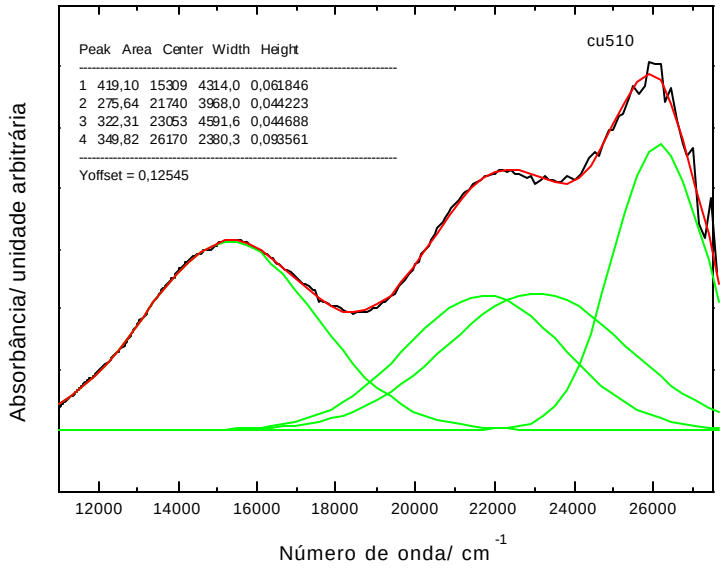


Figura A.II.41. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

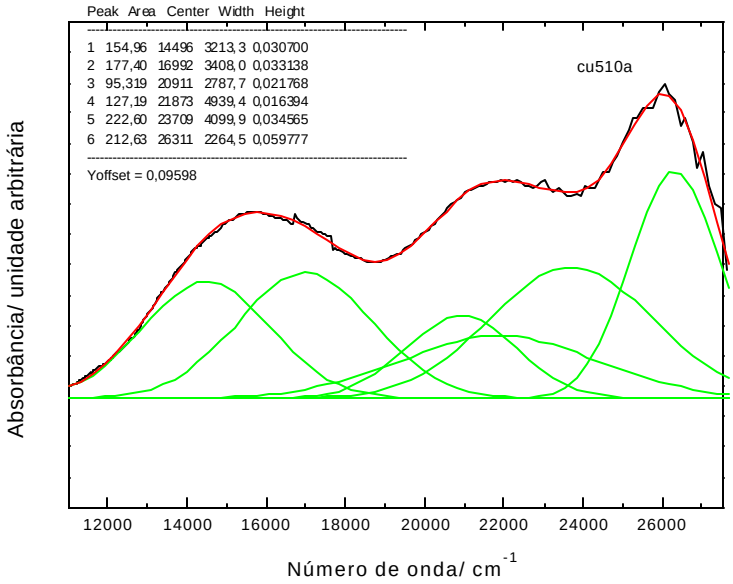


Figura A.II.42. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

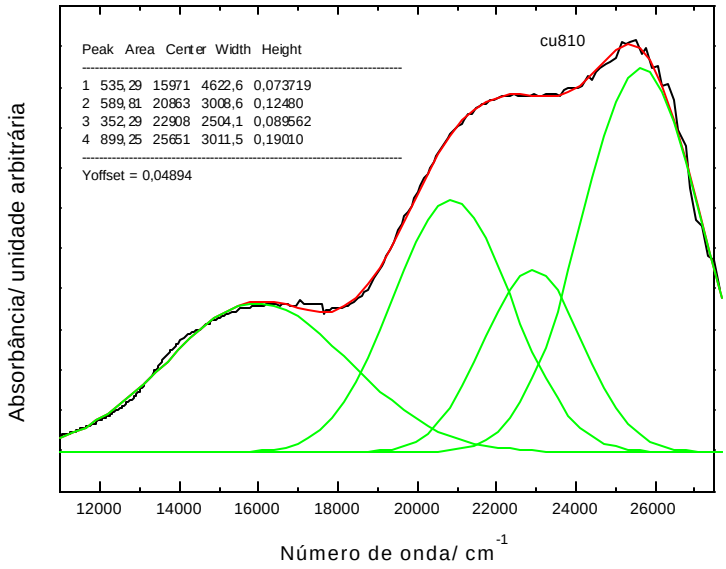


Figura A.II.43. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (- - - -) e soma das Gaussianas (– – –).

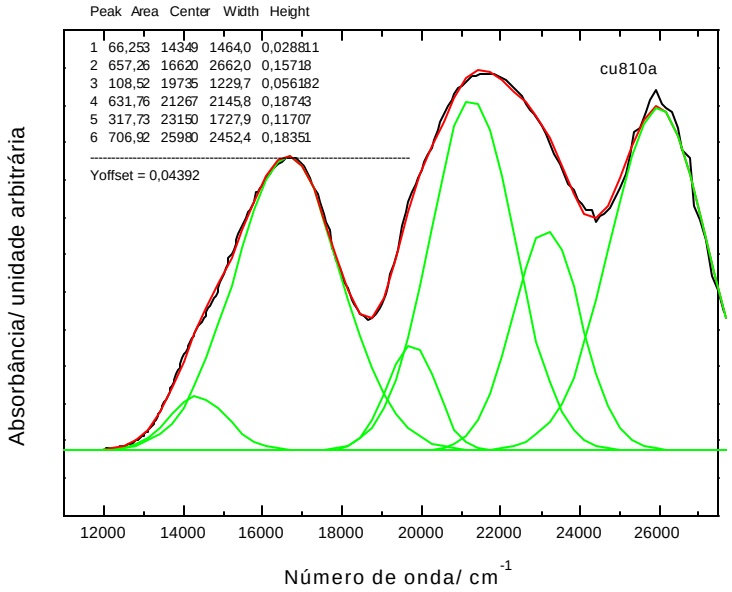


Figura A.II.44.DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 1000°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (- - - -) e soma das Gaussianas (– – –).

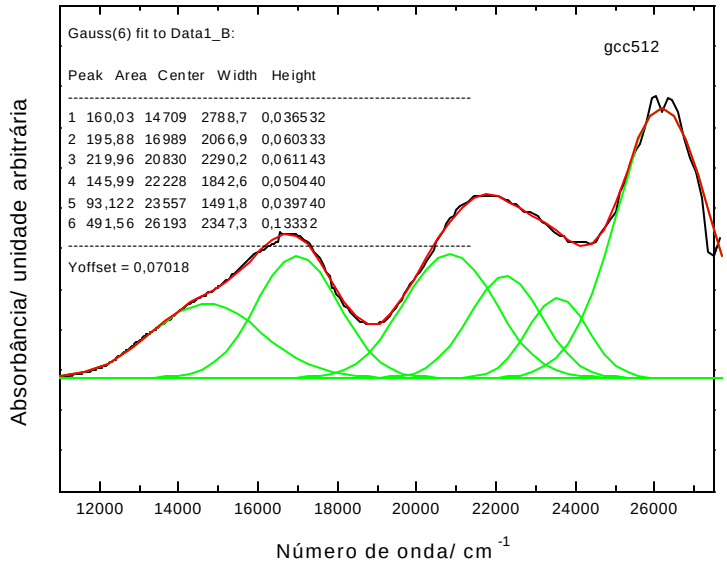


Figura A.II.45. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

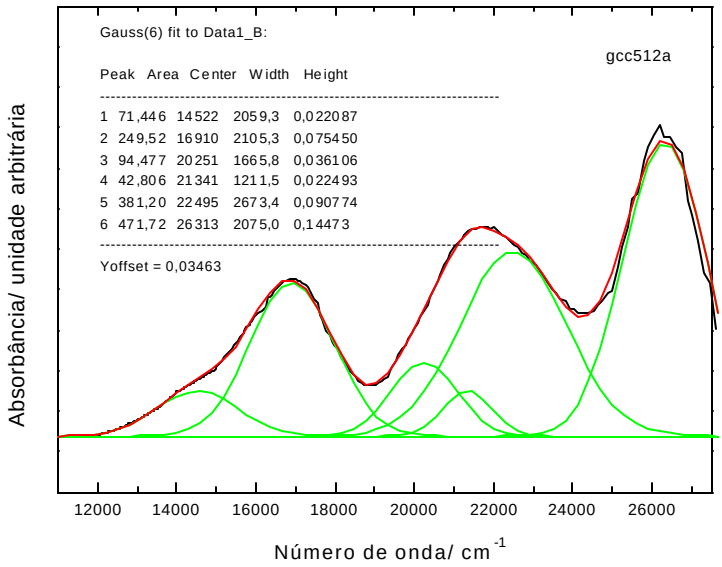


Figura A.II.46. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

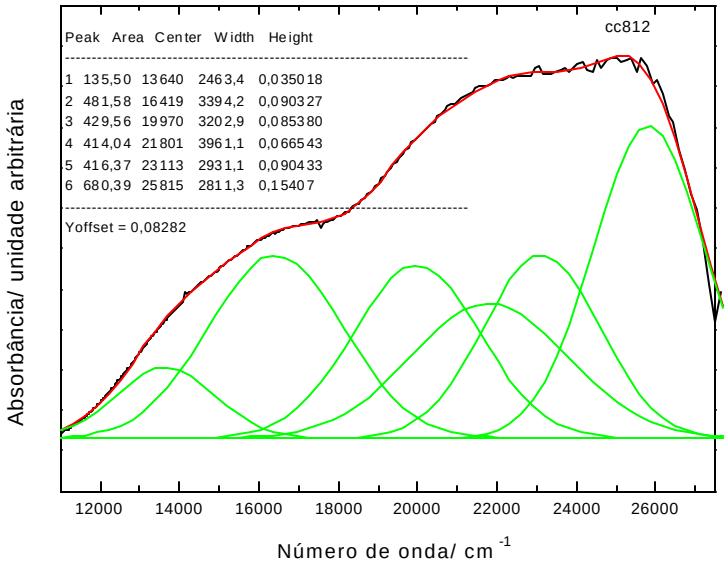


Figura A.II.47. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

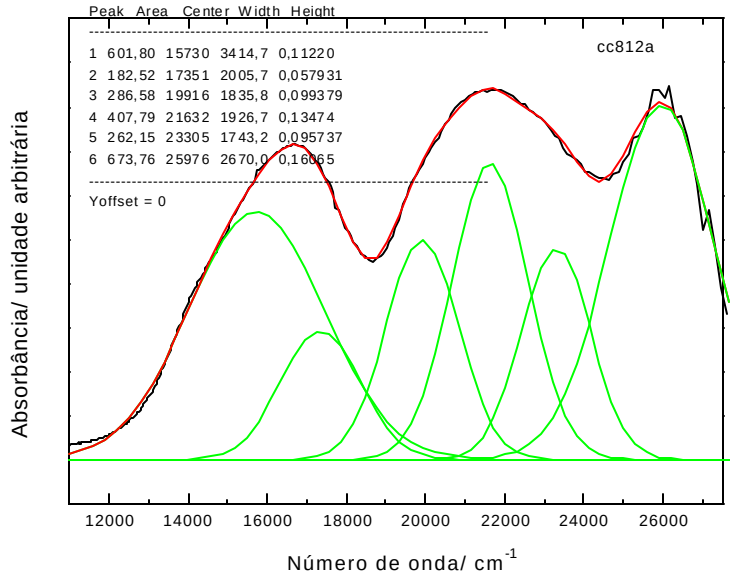


Figura A.II.48. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

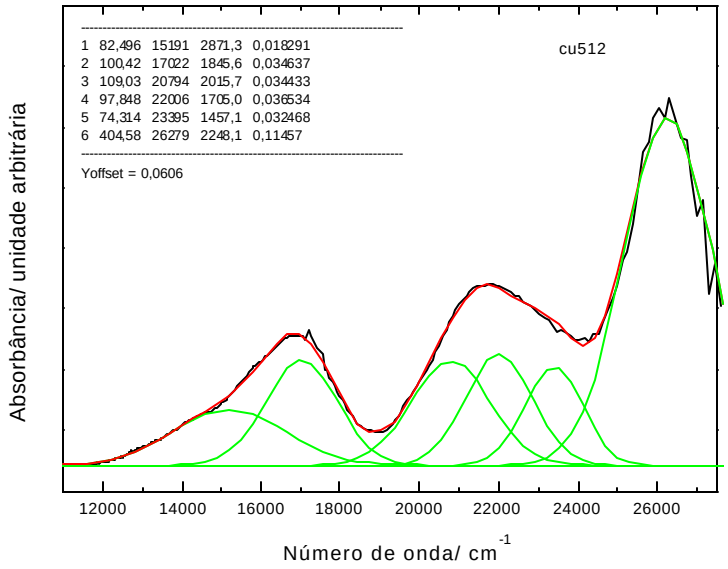


Figura A.II.49. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (-----) e soma das Gaussianas (– – –).

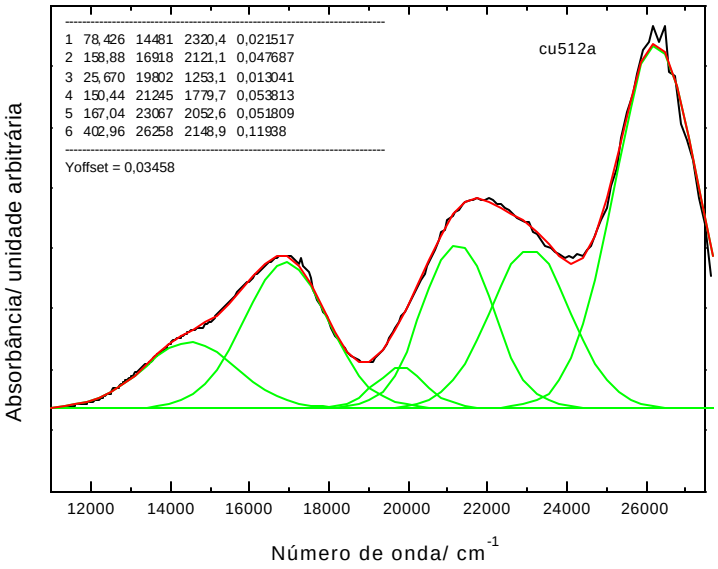


Figura A.II.50. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (-----) e soma das Gaussianas (– – –).

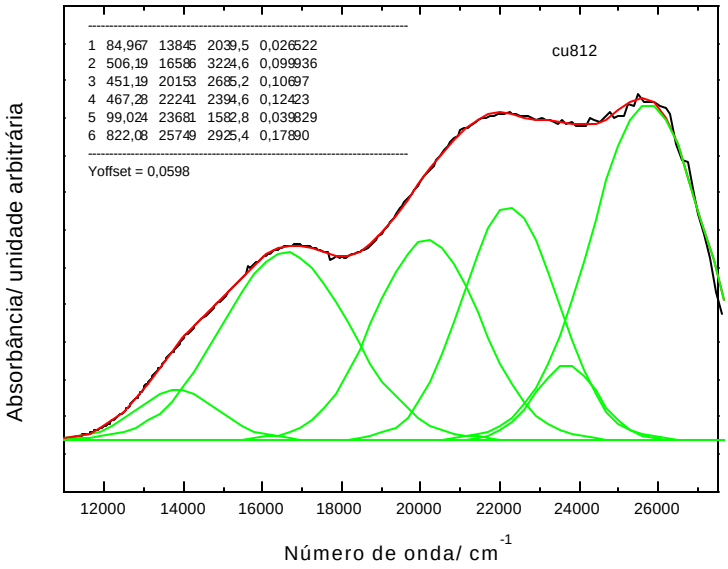


Figura A.II.51. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

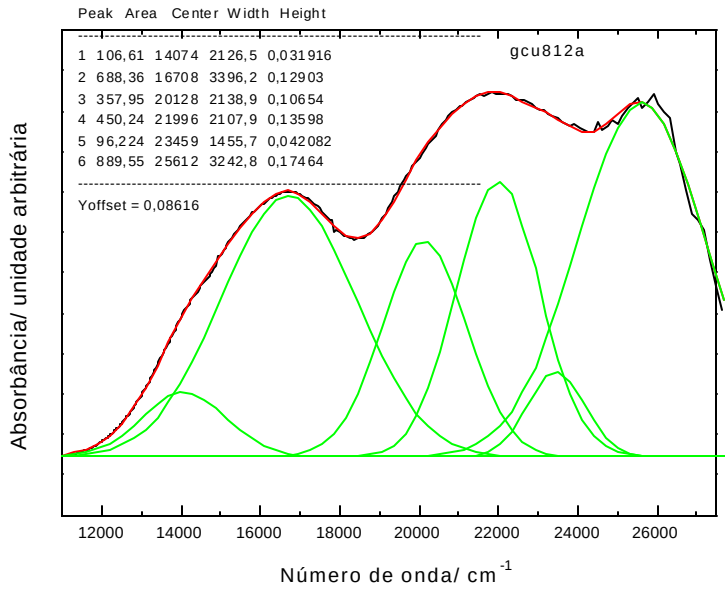


Figura A.II.52. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 1200°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

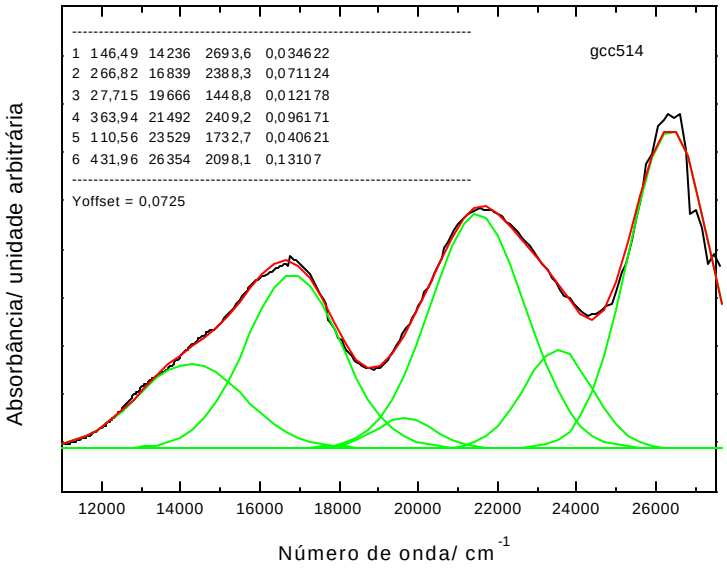


Figura A.II.53. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

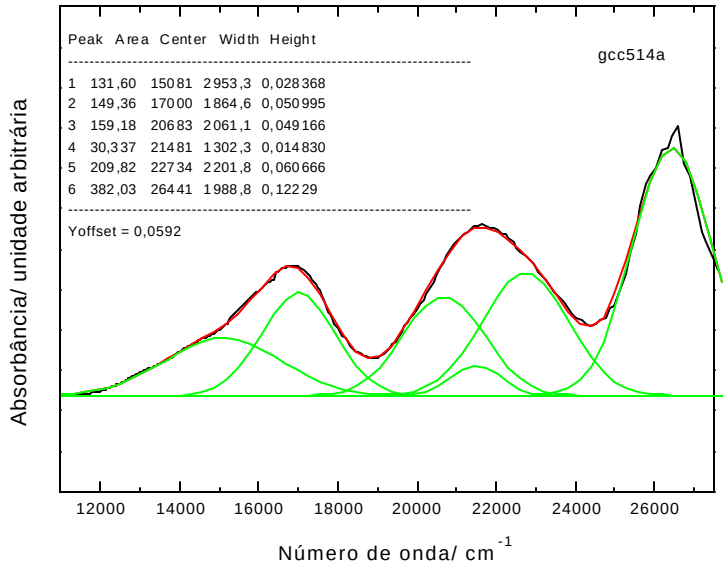


Figura A.II.54. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

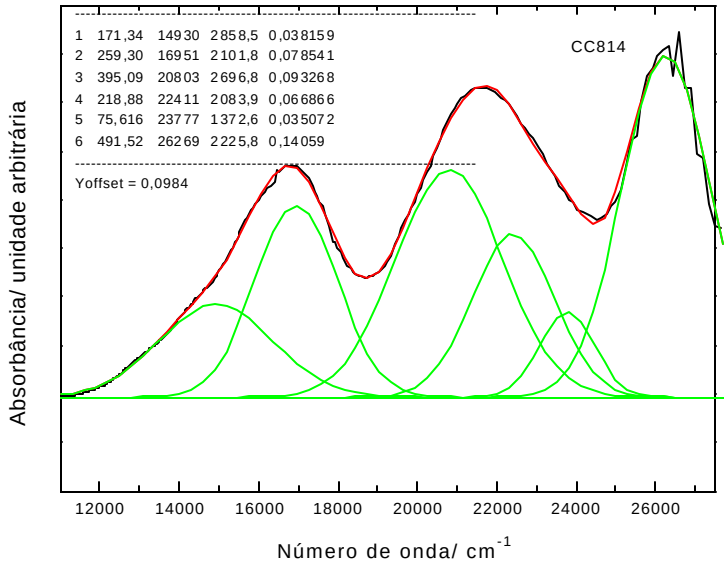


Figura A.II.55. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

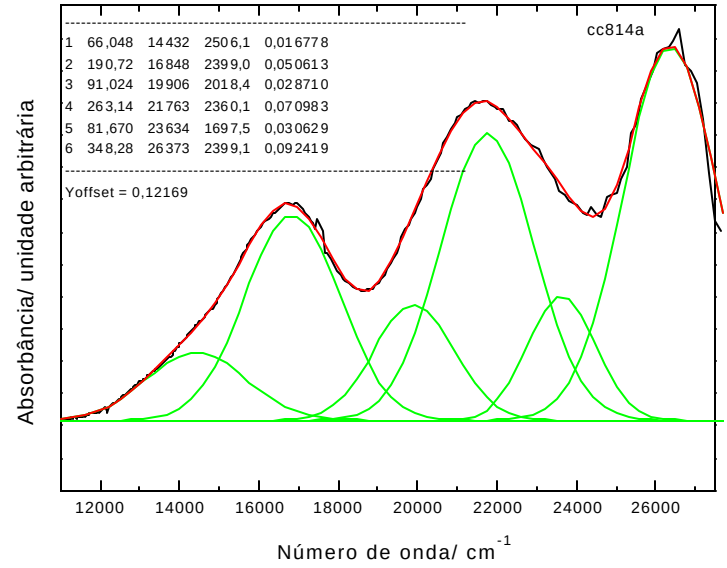


Figura A.II.56. DRS de sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

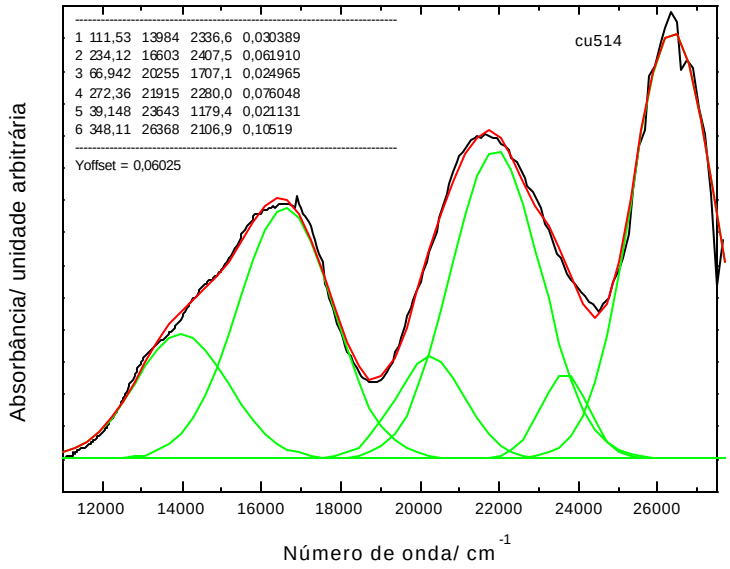


Figura A.II.57. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (- - - -) e soma das Gaussianas (– – –).

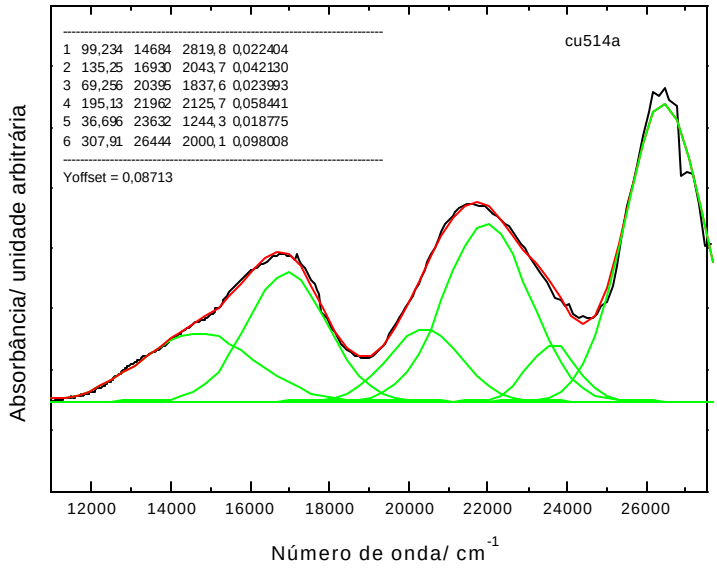


Figura A.II.58. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 50°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (- - - -) e soma das Gaussianas (– – –).

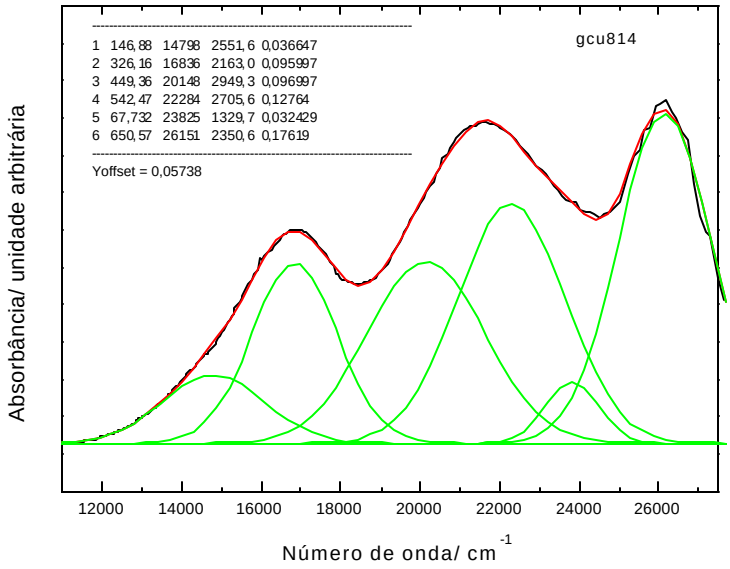


Figura A.II.59. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de ar estático (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

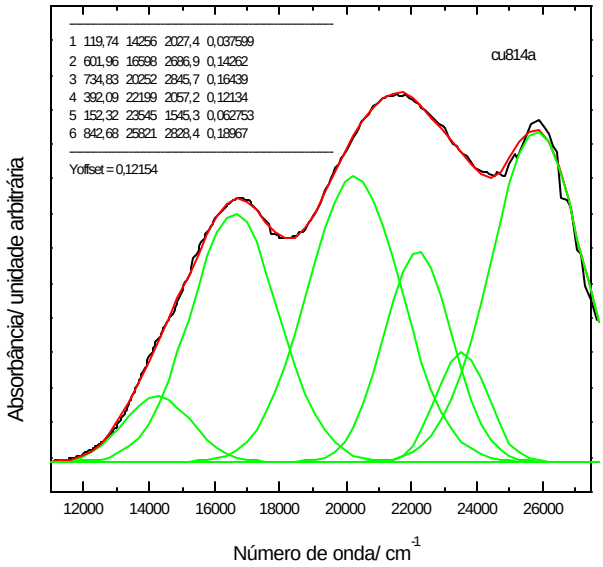


Figura A.II.60. DRS de sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C e tratada termicamente a 1400°C por 4 h sob atmosfera de argônio (——); Gaussianas (----) e soma das Gaussianas (– – –).

Anexo III

As equações de níveis de energia em íons d^3 em ambiente octaédrico são:

$^4A_{2g}(F) \Rightarrow E = -12Dq$

$^2E_g(G) \Rightarrow E = -12Dq + 9B + 3C - 50B^2/10Dq$

$^2T_{1g}(G) \Rightarrow E = -12Dq + 9B + 3C - 24B^2/10Dq$

$^2T_{2g}(G) \Rightarrow E = -12Dq + 15B + 5C - 176B^2/10Dq$

$^4T_{2g}(F) \Rightarrow E = -2Dq$

$^4T_{1g}(F) \Rightarrow E = 7,5B + 3Dq - 0,5[225B^2 + 100Dq^2 - 180Dq/B]^{1/2}$

$^4T_{1g}(P) \Rightarrow E = 7,5B + 3Dq + 0,5[225B^2 + 100Dq^2 - 180Dq/B]^{1/2}$

As equações de níveis de energia em íons d^2 em ambiente tetraédrico são aqueles para o íon d^8 em ambiente octaédrico com exceção daqueles para alguns estados (com origens diferentes) de multiplicidades diferentes do fundamental. As equações utilizadas para cálculo de Dq são as mesmas.

O valor de Dq para íons d^3 (simetria O_h) e d^2 (simetria T_d) pode ser calculado utilizando-se as equações de energia a partir da transição $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ para Cr^{3+} ou $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ para Cr^{4+}:

$E_1 = -2Dq - (-12Dq) = 10Dq$

O valor de B para íons d^3 (simetria O_h) e d^2 (simetria T_d) pode ser calculado utilizando-se as equações de energia a partir da transição $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ para Cr^{3+} ou $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$ para Cr^{4+}:

$E_2 = 7,5B + 3Dq - 0,5(225B^2 + 100Dq^2 - 180Dq/B)^{1/2} - (-12Dq)$

$E_2 = 7,5B + 15Dq - 0,5(225B^2 + 100Dq^2 - 180Dq/B)^{1/2}$

$(E_2 - 7,5B - 15Dq)/-0,5 = (225B^2 + 100Dq^2 - 180Dq/B)^{1/2}$

$[(-2E_2 + 15B + 30Dq)]^2 = [(225B^2 + 100Dq^2 - 180Dq/B)^{1/2}]^2$

sabendo-se que $Dq = E_1/10$, fica:

$4E_2^2 - 60E_2B - 12E_2E_1 + 225B^2 + 90E_1B + 9E_1^2 = 225B^2 + E_1^2 - 18E_1B$

$4E_2^2 + 9E_1^2 - 60E_2B + 90E_1B + 18\,E_1B - 12E_1E_2 - E_1^2 = 0$

$- 60E_2B + 108E_1B = - 4E_2^2 - 8E_1^2 - 12E_1E_2$

pondo-se em evidência:

$- 60E_2B + 108E_1B = 12B(-5E_2 + 9E_1)$ e

$- 4E_2^2 - 8E_1^2 - 12E_1E_2 = 4(- E_2^2 - 2E_1^2 - 3E_1E_2) = 4[(2E_1 - E_2)(E_2 - E_1)]$

fica:

$12B(-5E_2 + 9E_1) = 4[(2E_1 - E_2)(E_2 - E_1)]$

$$B = \frac{4(2E_1 - E_2)(E_2 - E_1)}{12(-5E_2 + 9E_1)}$$

$$B = \frac{(2E_1 - E_2)(E_2 - E_1)}{3(-5E_2 + 9E_1)}$$

B.VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AVENA, M.J., GIACOMELLI, C.E., De PAULI, C.P. Formation of Cr(III) hydroxides from chrome alum solutions. 1. Precipitation of active chromium hydroxide. J. Colloid and Interface Sci., v. 180, p. 428-435, 1996.
2. BALAYAN, M.A., BALEKAEV, A.G., LAKLAKYAN, S.A., PILOYAN, A.A., AVETISTYNA, Kh.R., BABAYAN, S.C., KHACHATRYAN, A.G. Preparation and physucochemical properties of silicon dioxide doped with europium oxide. Inorg. Mater. v. 18, n. 1, p. 56-9, 1982.
3. BELLETI, A., BORROMEI, R., OLEARI, L. Absorption spectra of zircon crystals doped with Cr(IV):$ZrSiO_4$:Cr^{4+}. Inorg. Chim. Acta. v. 235, p. 349-355, 1995.
4. BRUNOLD, T., HERREN, M., OETLIKER, U., GÜDEL, H.U., KESPER, U., ALBRECHT, C., REINEN, D. Spectroscopy of CrO_4^{4-}, MnO_4^{3-} and FeO_4^{2-}: new ($3d^2$) luminosphores in the NIR. J. Lumin. v. 60 - 61, p. 138-141, 1994.
5. CLIMENT, M.S., MARINAS, J.M., SINISTERRA, J.V. Oxidising supported reagents - II-influence of the chemical and textural properties of the $K_2Cr_2O_7$ supported reagents on the oxidation of menthol. Tetrahedron. v. 10, p. 2963-2968, 1988.
6. ETCHEPARE, J. Interprétation des spectres de diffusion Raman de verres de silice binares. Spectrochim. Acta. v. 26A, p. 2147-2154, 1970.
7. FERRACIN, L.C., DAVOLOS, M.R., NUNES, L.A.O. MnO_4^{3-} NIR luminescence in Ba_2SiO_4. J. Lumin. v. 72-74, p. 185-187, 1997.
8. FERREIRA DA SILVA, M.G., FERNÀNDEZ NAVARRO, J.M. Preparation and characterization of silicate gel glass containing Cr_2O_3. J. Sol-Gel Sci. and Technol. v. 2, p. 895-901, 1994.
9. GREENWOOD, N.N., EARNSSHAW, A., Chemistry of the elements. Oxford: Pergamon Press, 1989. Cap 23, p. 1167-1210.
10. GRIFFEN, D.T. Silicate crystal chemistry. New York: Oxford University Press, cap. 1, p. 3-35, 1992.
11. GÜLDAL, Ü, APAK, C. A study on Cr^{3+}/Cr^{6+} equilibria in industrial esmerald green glass. Journal of Non-Cryst. Solids. v. 38 - 39, p. 251-256, 1980.
12. HENDERSON, IMBUSCH, Optical spectroscopy of inorganic solids. New York: Oxford University Press, 1989, p 645.

13. HÖMMERICH, U., EILERS, H., JACOBSEN, S.M., YEN, W.M., JIA.W. Near infrared luminescence properties of the laser material Cr:Y_2SiO_5. J. Lum. v. 55, p. 293-301, 1993.

14. HÖMMERICH, U., EILERS, H., YEN, W.M., HAYDEN, J.S., ASTON, M.K. Near infrared emission at 1.35 μm in Cr doped glass. Journal of Lum. v. 60 & 61, p. 119-122, 1994.

15. HUHEEY, J.E., KEITER, E.A., KEITER, R.L. Bonding models in inorganic chemistry. IN: _____. Inorganic chemistry. principles of structure and reactivity. New York, Harper Collins College Publishers, 1993. cap. 4, p. 114-116.

16. HUNTER, R.S. The measurement of appearance, New York, John Wiley & Sons, 1975, 348 p.

17. HYDE, B.G. Inorganic crystal structures, New York: John Wiley & Sons. cap. 15, p. 386-411, 1989.

18. ILER, R.K. Polymerization of silica. IN: _____. The chemistry of silica. New York, John Wiley & Sons, 1979. Cap. 2, p. 11-3.

19. Powder Diffraction File PDF-2 ICDD Diffraction Databases. USA: International Center for Diffraction Data. V. ICDD-DD-93A, 1993-1994.

20. KIM, C.S., WOO, S.I. Characterization of Cr/silica ethylene polymerization catalyst by TPO/TPR and FT-IR. J. Molecular Catalysis. v. 73, p 249-263, 1992.

21. KNUPP, R.C., BERGER, D.F. Color characteristics of ultraviolet absorbing esmerald green glass. Ceramic Bulletin. v. 47, n. 3, p. 244-247, 1968.

22. KONNERT, J.H., APPLEMAN, D.E. The crystal structure of low tridimite. Acta Crystallographica. B34, p. 391-408, 1978.

23. KRAUSS, H.L. New results with Phillips systems: surface compounds of transition metals, part xxxii. J. Mol. Catal. v. 46, p. 97-108, 1988.

24. LACHWA, H., REINEN, D. Inorg. Chem. v. 28, p. 1044, 1989. APUD FERRACIN, L.C., DAVOLOS, M.R., NUNES, L.A.O., MnO_4^{3-} NIR luminescence in Ba_2SiO_4. J. Lum. v. 72-74, p. 185-187, 1997.

25. LAZAREV, A.N. Vibrational spectra and structure of silicates. New York: Consultants Bureau. 1972.

26. LEVER, A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, p. 863, 1984

27. LIDE, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, 1991.

28. LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progress in Solid State Chem., v. 18, n. 4, p. 259-342, 1988.

29. MARTINES, M.A.U., Obtenção de sílica. Efeito de crômio, de temperatura e de ultra-som. Araraquara, IQ/UNESP. 1993. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) Instituto de Química de Araraquara. Universidade Estadual Paulista, 1993.

30. MONCORGÉ, R., MANAA, H., BOULON, G. Cr^{4+} and Mn^{5+} active centers for new solid state laser materials. Opt. Mater. v. 4, p. 139-151, 1994.

31. MÜLLER, U. Inorganic structural chemistry. Chichester, John Willey & Sons. cap 11, p. 111-115, 1993.

32. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and Coordination Compounds. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, p.142-143, 1978.

33. PECORATO, E., DAVOLOS, M.R., JAFELICCI Jr., M., Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório. Química Nova, v. 20, n. 1, p. 89-92, 1997.

34. RATNASAMY, P., LÉONARD, A.J., Structural evolution of chromia. J. Phys. Chem., v. 76, n. 13, p. 1838-1843, 1972.

35. REINEN, D., RAUW, W., KESPER, U., ATANASOV, M., GÜDEL, H.U., HAZENKAMP, M., OETLIKE, U.. Colour, luminescence and bonding properties of tetrahedrally coordinated chromium(IV), manganese(V) and iron(VI) in various oxide ceramics. J. Alloys and Compo. v. 246, p. 193-208, 1997.

36. REISFELD, R., JORSENSEN, C.K. Excited states of chromium(III) in translucent glass-ceramics as prospective laser materials. Struct. and Bonding. v. 69, p. 63-95, 1988.

37. TILLMANNS, E., GROBE, H.-P. Bariumorthosilicate, Ba_2SiO_4. Cryst. Struct. Comm. v.3, p. 599, 1974.

38. VUURMAN, M.A., HARDCASTLE, F.D., WACHS, I.E. Characterization of CrO_3/Al_2O_3 catalysts under ambient conditions: influence of coverage and calcination temperature. J. Molecul. Catal., v. 84, p. 193-205, 1993.

39. WECKHUYSEN, B.M., DE RIDDER, L.M., SCHOONHEYDT, R.A. A quantitative diffuse reflectance spectroscopy study of supported chromium catalyst. J. Phys. Chem. v. 97, 4756-4763, 1993.

40. YUMASHEV, K.V., KULESHOV, N.V., PROKOSHIN, P.V., MALYAREVICH, A.M., MIKHAILOV, V.P. Excited state absorption of Cr^{4+} ion in forsterite. Appl. Phys. Lett. v. 70, n. 19, p. 2523-2525, 1997.