



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COACERVATOS E VIDROS A BASE DE FOSFATO,
DOPADOS COM EURÓPIO

Francisco Audisio Dias Filho

Tese de doutoramento apresentada ao
Instituto de Química de Araraquara
Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara – SP

2003

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)

IQ/UNESP/Araraquara

Prof^a Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

UFSCAR/São Carlos

Prof. Dr. José Roberto Martinelli

IPEN/USP/São Paulo

Prof Dr. Miguel Jafelicci Júnior

IQ/UNESP/Araraquara

Prof. Dr. Karim Damouche

IQ/UNESP/Araraquara

DADOS CURRICULARES

FRANCISCO AUDISIO DIAS FILHO

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: 01 de agosto de 1972
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Fortaleza – CE
- 1.4. Estado civil: casado
- 1.5. Filiação: Francisco Audisio Dias e Maria do Socorro Barros Dias
- 1.6. Profissão: Bacharel em Química
- 1.7. Endereço: SQN 314, bloco A, apartamento 105.
Asa Norte – Brasília – DF. CEP: 70767-0103

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 – Técnico em Química Industrial. Concluído em 1992 na Escola Técnica Federal do Ceará.

2.2 – Bacharel em Química. Concluído em 1995 na Universidade Federal do Ceará.

2.3 – Mestrado em Química Inorgânica. “Fatores que afetam a intensidade de fluorescência de complexos de Tb^{3+} com ligantes derivados de ácidos mono e dicarboxílicos”. Concluído no dia 23 de fevereiro de 1999 na Universidade Federal do Ceará.

2.4 – Doutorado em Química. Área de concentração: Química Inorgânica. “Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio”. Concluído no dia 03 de julho de 2003 no Instituto de Química de Araraquara.

Agradeço aos meus pais Audisio e Socorro,
pelo incomensurável esforço realizado com o intuito de deixar-me como
herança o maior bem que um ser humano pode ter: *o conhecimento*

Aos meus irmãos, André, Rachel, Rafael, Adriano e Rafaela,
que mesmo à distância, sempre me ajudaram transmitindo
confiança e amor fraterno

*À minha esposa Emilva,
Precisaria de muitas linhas e páginas para expressar minha gratidão.
Dela recebi amor, afeto, respeito e compreensão.
Por tudo que passamos resta-me dizer-te:
MUITO OBRIGADO!*

À Deus.....

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. e amigo Sidney José Lima Ribeiro, agradeço a paciência e confiança, as oportunidades proporcionadas, os conhecimentos transmitidos e as observações pertinentes durante a orientação dessa tese de doutoramento.

Ao professor Dr. Younès Messaddeq que sempre soube ajudar e ouvir mesmo não tendo nenhuma obrigação formal na elaboração dessa tese.

Ao professor Dr. Luis Carlos, da Universidade de Aveiro – Portugal, pela confiança dispensada durante os seis meses que lá estive, desenvolvendo estudos que estão relatados no capítulo 4 desta tese.

Ao professor Dr. João Roccha, da Universidade de Aveiro – Portugal, pela ajuda na interpretação e obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear apresentados no capítulo 4 desta tese.

À professora Dra. Verônica Bermudez, da Universidade de Trás-os-Montes – Portugal, pela valiosa dica que proporcionou à obtenção dos polifosfato-siloxanos apresentados no capítulo 4 desta tese.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular(LEM), do Instituto de Química de Química-USP São Paulo, na pessoa do professor Dr. Luis Fernando Cappa Oliveira pelos espectros de espalhamento Raman apresentados nesta tese.

Agradeço a todos os professores, funcionários e colegas do Departamento de Química Geral e Inorgânica pelo excelente ambiente proporcionado durante esses quatro anos de convivência.

Às funcionárias da seção de pós-graduação: Izolina, Sandra e Vilma, agradeço a compreensão e o esforço sempre dispensados nos momentos em que precisei de vossas ajudas.

Aos colegas e amigos do IQ, pelos bons momentos proporcionados.

Ao Ricardo, pela ajuda no desenvolvimento dos estudos relatados no capítulo 5 dessa tese.

Aos amigos o Laboratório de Materiais Fotônicos, expresso meus mais sinceros sentimentos de agradecimento pelo ambiente fraternal que vocês proporcionaram, me deixando inteiramente à vontade para desenvolver meu trabalho.

Em particular, gostaria de agradecer aos amigos: Marcelo(Prê), Luciano(TATU), Celso e Ivan pela amizade e compreensão que lhes é peculiar.

À minha segunda casa, “República Juquiri”, nas pessoas de: Meyer, Marcelo, William, Rodrigo, Pedro e todos os demais que fizeram com que minha estada em Araraquara fosse a mais prazerosa possível. Vocês foram os irmãos que deixei em Fortaleza.

Ao CNPq e CAPES, pelas bolsas concedidas no Brasil e Portugal, respectivamente.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

RESUMO.....i

ABSTRACT.....ii

APRESENTAÇÃO.....iii

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS FOSFATOS01

1.2 – VIDROS POLIFOSFATOS COM ESTRUTURAS
POLIMÉRICAS INORGÂNICAS03

1.3 – COACERVATOS11

OBJETIVOS.....22

CAPÍTULO 2

2 - ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O POLIFOSFATO DE SÓDIO E O Eu^{3+} **EM SOLUÇÃO AQUOSA**

2.1 - PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS POLIFOSFATO- Eu^{3+}

2.1.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1.1 – *Luminescência*.....23

2.1.1.2 – *Espectroscopia vibracional na*
região do infravermelho.....23

2.1.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1.2.1 – *Luminescência Eu^{3+}* 24

2.1.2.2 – *Espectroscopia vibracional na*

<i>região do infravermelho</i>	36
2.2 – PREPARAÇÃO DE COACERVATOS DE POLIFOSFATO	
2.2.1 – <i>Coacervatos polifosfato x cálcio</i>	40
2.2.2 - <i>Sistema polifosfato x cálcio x Eu³⁺</i>	40
2.2.3 – <i>Preparação dos vidros a partir dos coacervatos</i>	40
2.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS COACERVATOS E VIDROS	
2.3.1 – <i>Luminescência do Eu³⁺ e Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	41
2.3.2 – <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	41
2.3.3 - <i>Ressonância Magnética Nuclear ³¹P</i>	42
2.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
2.4.1 – <i>Formação dos coacervatos por ³¹P RMN</i>	42
2.4.2 – <i>Caracterização dos coacervatos e vidros por espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	46
2.4.3 – <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	48
2.4.4 – <i>Luminescência do Eu³⁺</i>	50

CAPÍTULO 3

3 - INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CDS NOS COACERVATOS E ESTABILIZAÇÃO DE TUNGSTATOS EM SOLUÇÃO

3.1 –PREPARAÇÃO DE COACERVATOS COM CdS	55
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS COACERVATOS COM CdS	
3.2.1. – <i>Espalhamento Raman</i>	55
3.2.2. – <i>Ressonância Magnética Nuclear ³¹P</i>	56
3.2.3. – <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis</i>	56
3.2.4 – <i>Luminescência</i>	57
3.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	

3.3.1. <i>Coacervatos com CdS</i>	57
3.3.2 – <i>Raman</i>	59
3.3.3 - <i>³¹P RMN</i>	60
3.3.4 – <i>Estabilização de tungstato em solução e interação com Eu³⁺</i>	61

CAPÍTULO 4

4. COMPÓSITOS FOSFOSILICATOS COM Eu³⁺

4.1. – <i>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</i>	64
4.2 – <i>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</i>	
4.2.1 – <i>Luminescência Eu³⁺</i>	64
4.2.2 – <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	64
4.2.3 – <i>Raman</i>	64
4.2.4 – <i>Ressonância Magnética Nuclear ²⁹Si, ¹³C e ³¹P</i>	64
4.3 - <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	
4.3.1 – <i>Luminescência</i>	65
4.3.2 – <i>MAS ²⁹Si RMN</i>	69
4.3.3 – <i>¹³C RMN</i>	72
4.3.4 – <i>MAS ³¹P RMN</i>	73
4.3.5 – <i>Raman</i>	74

CAPÍTULO 5

5 – VIDROS DO SISTEMA NaPO₃-NB₂O₅ PARA GUIAS DE ONDA PLANAR

5.1 – <i>PREPARAÇÃO DOS VIDROS</i>	76
5.2 – <i>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</i>	
5.2.1. – <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	76
5.2.2. – <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.</i>	76
5.2.3 – <i>Técnica de acoplamento de prisma</i>	76

5.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.3.1 – <i>Propriedades das amostras</i>	77
5.3.2 – <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	80
5.3.3 – <i>Índice de refração e densidade das amostras</i>	80
5.4 – ASPECTOS RELEVANTES DA TÉCNICA DE TROCA IÔNICA	
5.4.1 - <i>Leis de difusão iônica</i>	82
5.5 - CARACTERIZAÇÃO OPTICA DE TROCA IÔNICAS	
5.5.1 - <i>Propagação de uma onda num guia planar</i>	85
5.6 – METODOLOGIA EMPREGADA NA TROCA IÔNICA.....	94
5.7 - PROPRIEDADE ÓPTICAS DOS VIDROS ANTES DA TROCA IÔNICA.....	95
5.8 - PROPRIEDADE ÓPTICAS DOS VIDROS APÓS A TROCA IÔNICA.....	96
6 – <u>CONCLUSÕES</u>	100
7 – <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	102

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Classificação e características dos fosfatos condensados 01
- Figura 2. Distribuição linear das cadeias de polifosfato de sódio. Cada tetraedro refere-se a um grupamento fosfato PO_4^{3-} 02
- Figura 3- Diagrama de composições para o sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ Adaptada da ref 3. 04
- Figura 4. Esquerda- Tetraedro básico $[\text{SiO}_4]$. Direita- Representação esquemática do arranjo tridimensional dos tetraedros numa estrutura amorfa. Adaptada de ref 3 06
- Figura 5. Esquerda- Tetraedro básico $[\text{PO}_4]$. O círculo cheio indica o oxigênio ligado ao fósforo via uma ligação dupla. Direita- Representação esquemática do arranjo planar das cadeias de tetraedros na forma de uma fita envolvendo os cátions M. Adaptada de ref 3. 06
- Figura 6. Cadeias de fosfatos e cátions metálicos. Note-se a interação possível entre os cátions e fosfatos de uma mesma cadeia ou de cadeias diferentes (ligações cruzadas). Os círculos cheios representam a ligação dupla P=O . Adaptada de ref 3. 07
- Figura 7. Deslocamento de frequência observado para a linha Raman referente ao estiramento $\nu(\text{P=O})$ simétrico e assimétrico em função da concentração (% molar) de Li^+ (círculos cheios) e Na^+ (círculos vazios) em vidros fosfato binários. (Adaptada de ref 5) 08
- Figura 8. Representação esquemática da coordenação de íons alcalinos R^+ em vidros ultrafosfatos quando $N_{\text{OT}} > N_{\text{CR}}$ (esquerda) e quando $N_{\text{OT}} < N_{\text{CR}}$ (direita). (Adaptada de ref-5) 10
- Figura 9. Espectros de emissão das amostras com nos diferentes PE. $\lambda_{\text{em}}=394\text{nm}$ e 300K. 25
- Figura 10. Espectros de excitação das amostras nos diferentes PE. $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ e 300K 26
- Figura 11. Ampliação do espectro da região de 432 a 450 nm para a amostra com PE=1 27
- Figura 12. Comportamento do decaimento das amostras PE=2 e PE=526. $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ 28
- Figura 13. Evolução do tempo de vida ${}^5\text{D}_0$ em função da razão PE. 28
- Figura 14. Espectros de excitação das amostras liofilizadas com PE>5. $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ 33
- Figura 15. Espectros de emissão das amostras liofilizadas com PE>5. $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ 33
- Figura 16. Evolução do tempo de vida(τ) do estado excitado(${}^5\text{D}_0$) do európio nos sistemas liofilizados com PE>5. $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ 34

Figura 17. Evolução do tempo de vida experimental(τ_{exp}) para as amostras com diferentes PE em função da temperatura de tratamento 35

Figura 18. Evolução do tempo de vida radiativo(τ_{rad}) para as amostras com diferentes PE em função da temperatura de tratamento 35

Figura 19. Evolução da eficiência quântica(η) de emissão para as amostras com diferentes PE em função da temperatura de tratamento. 36

Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho para o sistema PE=10 tratado em diferentes temperaturas (a) apenas liofilizado, (b) 100°C, (c) 300°C e (d) 500°C 37

Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho para o sistema PE=526 tratado em diferentes temperaturas (a) apenas liofilizado, (b) 100°C, (c) 300°C e (d) 500°C 37

Figura 22. Fluxograma do método de preparação de coacervatos a partir do polifosfato de sódio. 41

Figura 23. Espectro de ^{31}P RMN da solução aquosa NaPO_3 4mol/L 43

Figura 24. Tipos de espécies fosfato segundo a notação Q^n 43

Figura 25. Evolução dos picos referentes aos Q^2 e Q^1 nos espectros de ^{31}P RMN em função de PCa. 44

Figura 26. Evolução do tamanho médio das cadeias de polifosfato em função de PCa 46

Figura 27. Espectros vibracionais dos coacervatos preparados com diferentes razões PCa: (a) PCa=2; (b) PCa=3; (c) PCa=3,5; (d) PCa=4,0 e (e) PCa=4,5. 47

Figura 28. Espectros vibracionais dos vidros preparados com diferentes razões PCa: (a) PCa=2; (b) PCa=3; (c) PCa=3,5; (d) PCa=4,0 e (e) PCa=4,5 48

Figura 29. Análise Térmica Diferencial para os vidros preparados em diferentes PCa. 49

Figura 30. Evolução do tempo de vida do Eu^{3+} em três regiões de estudo: (■) sol, (▽) sobrenadante e (▲) coacervato 51

Figura 31. Evolução eficiência quântica(η) de emissão do Eu^{3+} em três regiões de estudo: (■) sol, (▽) sobrenadante e (▲) coacervato. 51

Figura 32. Evolução do tempo de vida $^5\text{D}_0$ em função da razão PE para a região I. 52

Figura 33. Evolução do tempo de vida do estado excitado do Eu^{3+} nos vidros preparados via coacervação. 53

Figura 34. Evolução da eficiência quântica de emissão do Eu^{3+} nos vidros preparados via coacervação 54

Figura 35. Fluxograma do preparo dos coacervatos com CdS 56

- Figura 36. Espectros de absorção para amostras de coacervatos com concentração de CdS de 0,2; 0,5 e 1%. 58
- Figura 37. Coacervatos com 0,5(esquerda) e 1%(direita) de CdS preparados a partir de uma razão PCa igual a 2. 58
- Figura 38. Coacervatos com WO_3 , Er_2O_3 e rodamina preparados a partir de uma razão PCa igual a 2. 59
- Figura 39. Espalhamento Raman do polifosfato e coacervatos com diferentes concentrações de CdS. (a) NaPO_3 , (b) 0,2%, (c) 0,5% e (d) 1,0%. 60
- Figura 40. Espectros MAS ^{31}P RMN de coacervatos em diferentes composições: (a) PCa=3 c/ CdS, (b) PCa=2 c/ CdS e (c) PCa=3 sem adição de CdS. 61
- Figura 41. Espectros de emissão do Eu^{3+} nos sistemas: (a) polifosfato e (b) polifosfato-tungstato. $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ 62
- Figura 42. Estrutura do 3-aminopropiletóxissilano (APTES) 66
- Figura 43. Espectros de excitação do Eu^{3+} em diferentes sistemas (a) PE=50, (b) SiP=1,0 e (c) SiP=2,0. $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ 67
- Figura 44. Espectros de emissão do Eu^{3+} em diferentes sistemas (a) PE=50, (b) SiP=1,0 e (c) SiP=2,0. $\lambda_{\text{em}}=394\text{nm}$ 67
- Figura 45. Espectros de emissão do Eu^{3+} a baixa temperatura(14K) nos sistemas (a) SiP=0,5 e (b) SiP=1,0 $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$. 68
- Figura 46. Diferentes formas de condensação do APTES que são detectadas no ^{29}Si RMN 69
- Figura 47. MAS ^{29}Si RMN do gel e dos fosfosilicatos: (a) gel, (b) SiP=1 e (c) SiP=2. 70
- Figura 48. Comparação entre as áreas relativas das três espécies, T_1 , T_2 e T_3 , nas amostras com diferentes razões SiP. 71
- Figura 49. Espectros ^{13}C RMN das amostras (a) gel, (b) SiP=1 e (c) SiP=2. 72
- Figura 50. MAS ^{31}P RMN para os fosfosilicatos (a) SiP=2 e (b) SiP=1. 73
- Figura 51. Espalhamento Raman do (a) polifosfato de sódio, (b) SiP=0,5, (c) SiP=1, (d) SiP=2 e (e) gel. 75
- Figura 52. Atribuições do grupo aminopropil no espalhamento Raman. 75
- Figura 53. Variação da cor dos vidros do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em função da concentração de Nb_2O_5 . 77
- Figura 54. Variação da cor do vidro $0,5\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de fusão. 77
- Figura 55. Espectros de absorção das amostras com concentração de Nb_2O_5 variando de 20 a 50%. 78

Figura 56. Espectros de EPR de dois vidros da composição $0,5\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados a (a) 1400°C e (b) 1100°C 79

Figura 57. Evolução da temperatura de transição vítrea em função da concentração de Nb_2O_5 . 80

Figura 58. Evolução da do índice de refração em função da concentração de Nb_2O_5 81

Figura 59. Evolução da densidade em função da concentração de Nb_2O_5 81

Figura 60. Guia de onda planar. O sistema é infinito nas direções y e z, n é o índice de refração. As diferentes regiões estão descritas no texto. 86

Figura 61. Diferentes formas de propagação de um raio luminoso no guia de onda. (a)- modo de radiação; (b)- modo do substrato; (c)- modo guiado 87

Figura 62. Trajetória do feixe luminoso em função do número do modo. À direita estão representadas as distribuições relativas do campo elétrico nas diferentes regiões. 92

Figura 63. Comportamento do vidro PN60 ante(esquerda)e após a troca iônica por 1 hora(centro) e 3 horas(direita) 95

Figura 64. Variação do Índice de refração em função do comprimento de onda para os vidros (A)PN70, (B)PN60 e (C)PN55. 96

Figura 65. Espectro m-line para o guia de onda planar PN60. Laser em $632,8\text{nm}$, prisma GGG, polarização TE e TM. 96

Figura 66. Variação do Índice de refração dos guias de onda planar em função do comprimento de onda. 97

Figura 67. Perfil de índice de refração do guia de onda planar PN60 reconstruído de medidas modais em $632,8\text{nm}$ para (a) a polarização TE e (b) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (círculos) e TM(quadrados) são reportados 98

ÍNDICE DE TABELAS

<u>Tabela 1.</u> Composições limite e propriedades de vidros fosfato binários (adaptada de ref 2).....	5
<u>Tabela 2.</u> Tempos de vida do estado excitado radiativo(τ_{rad}) e experimental(τ_{exp}), eficiência quântica de emissão(η), número de moléculas de água(n) do európio nos sistemas com diferentes PE.....	31
<u>Tabela 3.</u> Freqüências de vibrações características para diferentes espécies fosfatos.....	39
<u>Tabela 4.</u> Temperaturas características dos vidros preparados a partir dos coacervatos com PCa de 4,5 até 2.....	50
<u>Tabela 5.</u> Parâmetros experimentais para aquisição dos experimentos MAS-RMN.....	65
<u>Tabela 6.</u> Comparação entre o tempo de vida(τ) do estado excitado do európio nas amostras SiP com o PE=50. ($\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$).....	68
<u>Tabela 7.</u> Contribuição das espécies T ₁ , T ₂ e T ₃ nas amostras com e sem polifosfato	71

RESUMO

O processo de coacervação, oriundo da interação entre soluções de polifosfato de sódio (sal de Graham) e cloreto de cálcio, foi estudado pela luminescência do íon Eu^{3+} . Entende-se por coacervação uma separação de fases líquido-líquido. Espectros de emissão e excitação e a eficiência quântica de emissão do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} mostram ser extremamente sensíveis a mudanças estruturais na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Os parâmetros luminescentes do íon Eu^{3+} são intensificados na presença do polifosfato. A interação do Eu^{3+} com o polifosfato foi explicado levando em conta modelos estruturais usados para estudar vidros a base de fosfato. Os modelos estruturais usados para entender a interação Eu^{3+} -polifosfato também foram utilizados para entender o papel do eletrólito no processo de coacervação. A comparação dos resultados de luminescência com os modelos estruturais dos vidros a base de fosfato, mostram que existe uma concentração crítica responsável pela coacervação. A capacidade da solução aquosa de polifosfato de sódio agir como agente coordenante, estabilizante e dispersante mostrou ser interessante na preparação de coacervatos incorporados com CdS, WO_3 , rodamina e Er_2O_3 . O efeito de confinamento quântico foi observado nos coacervatos com CdS. Compósitos, inéditos, de polifosfato-siloxanos foram preparados pela mistura de polifosfato de sódio com siloxano organicamente modificado. Os compósitos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{31}P , ^{13}C e ^{29}Si , vibracional e luminescência do Eu^{3+} . A luminescência do Eu^{3+} nos compósitos foi comparada à luminescência do Eu^{3+} no polifosfato em solução. Vidros do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram preparados e caracterizados. A temperatura de transição vítrea mostrou ser dependente do teor de Nb_2O_5 assumindo valores de 470 a 700°C. A cor dos vidros pode ser controlada pelas condições em que a mistura $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ é fundida e parece ser decorrente da redução do nióbio de Nb^{5+} para Nb^{4+} . Os resultados de EPR e absorção óptica confirmam essa suspeita. Alguns vidros foram submetidos ao processo de troca iônica, de $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ em banho de nitrato fundido, para obtenção de guias de onda planar. A caracterização, segundo parâmetros ópticos, mostra que esses vidros são potenciais candidatos para utilização em óptica integrada.

ABSTRACT

The liquid-liquid phase separation occurring in polyphosphate solutions, so-called coacervation process is studied by luminescence of Eu^{3+} . The coacervation studied here was obtained by controlled addition calcium chloride of sodium polyphosphate (Graham Salt) solution. Spectroscopic parameters like $^5\text{D}_0$ quantum yield and emission and excitation spectra have been monitored in different solutions and were shown to be extremely sensitive to structural changes occurring at the Eu^{3+} first coordination shell. The luminescence parameters are enhanced in the presence of polyphosphate, and the Eu^{3+} -polyphosphate interaction was explained taking into account structural models used in the study of polyphosphate glasses. The dependence of the coacervation on the electrolyte concentration was also explained by structural models. A critical concentration was identified from the spectroscopic study showing the probe characteristics of the Eu^{3+} ions.

The coordinating, stabilizing and dispersing power of polyphosphate in solution showed to be interesting to preparation of coacervates incorporated with CdS, WO_3 , rhodamine and Er_2O_3 . The quantum size effect was observed to CdS in coacervates.

A new polyphosphate-siloxanes composite was obtained from polyphosphate solutions and aminopropyl modified silane. These composites were characterized by P, Si and C NMR, vibrational spectroscopy and Eu^{3+} luminescence. Enhanced luminescence properties were observed compared to polyphosphate precursor solution. Glasses in the pseudo-binary system $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ were prepared and characterized. Glasses displaying a wide range of T_g (Glass transition temperature) values, from 470 to 700°C, were obtained. Colors of the final products could be controlled by the melting conditions, which leads to reduction of Nb^{5+} to Nb^{4+} . This process was corroborated by absorption and EPR. In order to produce planar waveguides on the glass surface preliminary $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ ion exchange tests were performed in melting nitrates. Optical parameters were obtained for some waveguides so-prepared showing potential utilization in integrated optics.

APRESENTAÇÃO

Vidros fosfato são ao lado dos vidros silicato, exemplos típicos de estruturas vítreas e as propriedades do P_2O_5 como "formador de vidros" são bem estabelecidas em qualquer classificação que possa ser feita das substâncias em relação a esta propriedade de formação de vidros. A possibilidade dos tetraedros $[PO_4]$ se condensarem para a formação de cadeias lineares com um número variável de unidades confere de fato algumas propriedades particulares aos vidros fosfato. Apesar da rede tridimensional dos vidros silicato poder também ser caracterizada como um "polímero inorgânico" os vidros fosfato é que costumam ser classificados separadamente dos vidros silicato, como "vidros poliméricos". A extensão da cadeia polifosfato e suas propriedades de coordenação na verdade diferenciam os vidros fosfato. O tamanho da cadeia define a durabilidade química dos vidros fosfato e este fato na verdade impede por vezes a real aplicação destes vidros. Entretanto como mostrado na literatura¹ a durabilidade química dos fosfatos pode ser tão boa ou ainda melhor que a dos silicatos, desde que se compreenda quais são os fatores envolvidos nesta "reatividade". Em relação à interação dos polifosfatos com íons metálicos várias aplicações comerciais a levam em conta. Polifosfatos solúveis em água são excelentes estabilizantes de suspensões coloidais ou sequestrantes de íons metálicos. Em relação à interação com íons lantanídeos opticamente ativos, fosfatos sempre despertaram interesse. Pode-se citar como exemplo a utilização de matrizes fosfato para a preparação de matrizes laser de Nd^{3+} .

Em relação à preparação de vidros uma rota alternativa bastante rica do ponto de vista químico é chamada metodologia sol-gel. Partindo-se de soluções, reações controladas de hidrólise e condensação de precursores metálicos levam a obtenção de uma gama enorme de materiais sólidos, que vai desde cerâmicas até vidros, nas mais variadas formas como filmes finos, fibras ou monolitos. Nas últimas décadas esta talvez seja a metodologia que tem mais se desenvolvido e o controle do material final desde a formação da estrutura molecular básica até o material final tem tornado a metodologia sol-gel numa das principais ferramentas da palavra da moda em ciência, a "nanotecnologia".

A metodologia sol-gel é portanto, bem estabelecida principalmente para derivados de silicatos. Existe hoje no mercado uma infinidade de precursores à base de silício que podem ser utilizados.

Para os fosfatos existem dificuldades intrínsecas ao material. Os grupos fosfato básicos não podem ser condensados em solução. Entretanto o polifosfato de sódio, o sal de Graham comercial, é solúvel em água e pode ser portanto utilizado como o precursor em rotas de preparação de materiais fosfato a partir de soluções.

O estudo da interação do polifosfato de sódio com diferentes espécies em solução aquosa e a preparação de diferentes materiais vítreos a partir destas soluções é a idéia central deste trabalho de tese. Serão apresentados resultados da caracterização destas soluções contendo íons Eu^{3+} . Além da possibilidade de utilização dos materiais contendo este íon como materiais luminescentes, o estudo espectroscópico fornece informações estruturais valiosas. Mostraremos como o Eu^{3+} auxilia no estudo das interações entre os polifosfatos e eletrólitos em solução que levam ao fenômeno de separação de fases (coacervação) em solução aquosa. Este processo de coacervação como será visto é bastante interessante do ponto de vista de aplicações em que pode ser utilizado. Este pontos serão explorados no capítulo 2 dessa tese.

No capítulo 3 exploraremos a capacidade dos coacervatos em estabilizar sólidos insolúveis, na verdade será uma maneira de estender a propriedade estabilizante que o polifosfato de sódio apresenta em solução para um sistema de fosfatos com alto grau de polimerização em meio aquoso. Esses sistemas são os coacervatos.

No capítulo 4 estudaremos a preparação de compósitos polifosfato-siloxanos, tendo como desafio principal encontrar uma rota de síntese em meio aquoso para aproveitar as propriedades coordenantes e estabilizantes do polifosfato de sódio como um potencial precursor na obtenção de filmes.

Finalmente, no capítulo 4 vidros binários do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes composições serão descritos. Além da caracterização básica envolvendo análise térmica diferencial, espectroscopia vibracional e medidas de densidade e índice de refração, serão mostrados experimentos onde, pelo controle das condições de preparação pode-se obter materiais apresentando cores diferentes devido ao equilíbrio $\text{Nb}^{5+} \Leftrightarrow \text{Nb}^{4+}$.

Serão também mostrados resultados de experimentos de troca iônica $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ realizados em banhos de nitratos fundidos e que levaram a obtenção de estruturas guias de luz na superfície dos vidros.



CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS FOSFATOS

Os fosfatos de uma maneira geral são classificados em duas grandes categorias: ortofosfatos e fosfatos condensados. Os fosfatos que apresentam apenas o íon PO_4^{3-} são chamados de ortofosfatos. Os fosfatos condensados são, por sua vez, divididos em três categorias: polifosfatos lineares, metafosfatos(cíclicos) e ultrafosfatos(estruturas em forma de gaiolas, placas ou estruturas tridimensionais)[1]. A classificação e algumas propriedades dos fosfatos condensados é apresentada na Figura 1. Além dessa divisão mais geral dos fosfatos condensados os polifosfatos lineares são sub-divididos em três grupos: a) polifosfatos de cadeia curta ($n < 10$), b) polifosfatos de cadeia intermediária também chamados de oligofosfatos ($n = 10-50$) e c) polifosfatos altamente poliméricos ($n > 50$). Dentro do grupo dos fosfatos de tamanho intermediário destaca-se o polifosfato de sódio $[(\text{NaPO}_3)_n]$, onde n refere-se ao número unidades de fósforo que constituem a cadeia.

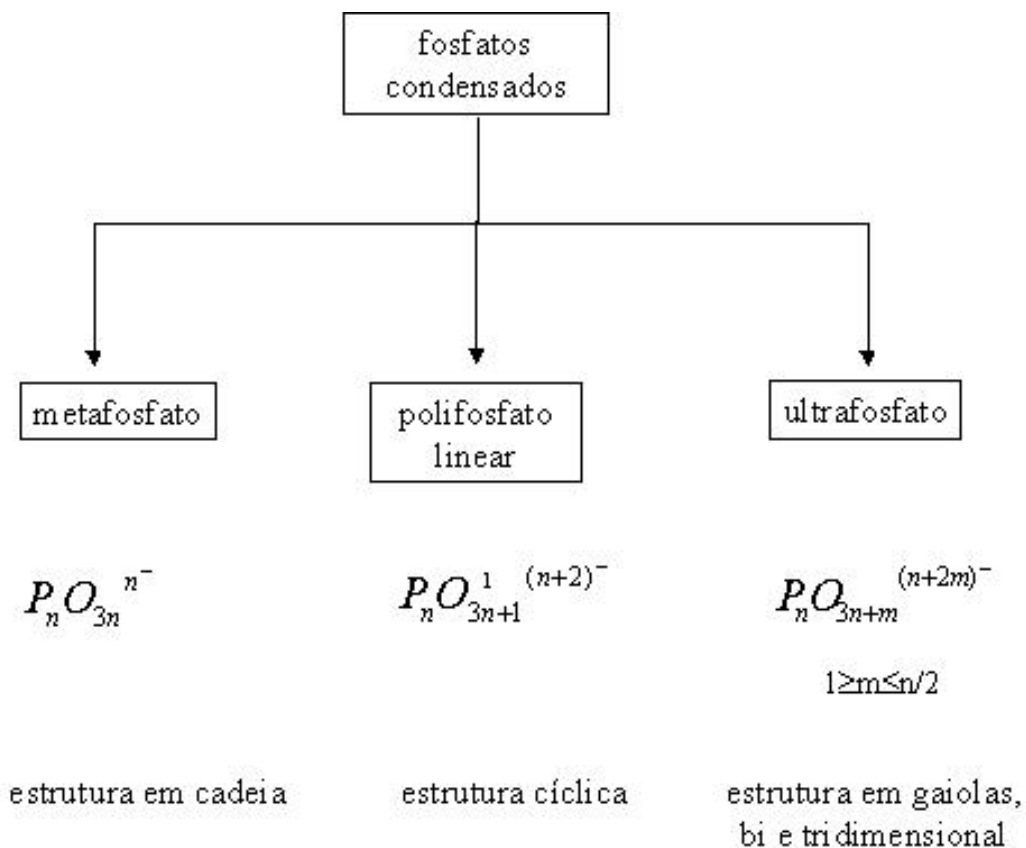


Figura 1. Classificação e características dos fosfatos condensados

Três compostos com estruturas e solubilidades diferentes são representados com a notação acima, são eles: sal de Kurrol, sal de Madrell e sal de Graham. Os dois primeiros são insolúveis em água e portanto o sal de Graham é o único polifosfato solúvel em água. Uma vez que não é possível a condensação de grupos fosfato em solução este sal de Graham é importante na preparação de vidros via solução. O NaPO_3 comercial, sal de Graham, é talvez o polifosfato de cadeia longa mais conhecido. Industrialmente ele é produzido pelo choque térmico de NaPO_3 fundido, processo que leva, portanto à obtenção do vidro. Comercialmente ele leva o nome de hexametáfosfato de sódio, o que é incorreto uma vez que o termo considera ciclos de 6 tetraedros fosfatos. O polifosfato de sódio é na verdade, como mencionado acima, constituído por uma distribuição principalmente de cadeias lineares de fosfatos (é portanto um "polifosfato"). Dependendo da origem ele pode conter de fato pequena quantidade de fosfatos cíclicos. A Figura 2 ilustra a forma como os tetraedros de fosfato se ligam para formar a estrutura linear.

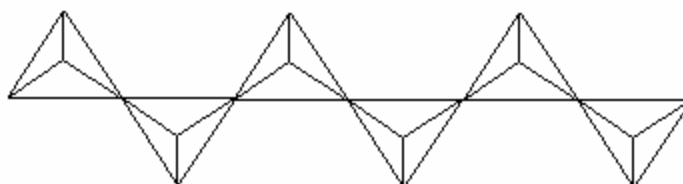


Figura 2. Distribuição linear das cadeias de polifosfato de sódio. Cada tetraedro refere-se a um grupamento fosfato PO_4^{3-} .

Diferente dos silicatos que podem se ligar pelos quatro oxigênios (SiO_4), os fosfatos só podem fazer três ligações via oxigênios dos vértices do tetraedro. Isso porque existe uma dupla ligação ($\text{P}=\text{O}$) que impede a quarta ligação e uma completa condensação do fosfato. A maneira como estão ligados os oxigênios dos tetraedros pode também ser usada como uma maneira de classificar os fosfatos. Os únicos fosfatos que se ligam pelos três oxigênios são chamados de ultrafosfatos. O sal de Graham, por se tratar de um fosfato condensado linear, apresenta em sua estrutura no máximo duas ligações por tetraedro. É importante ter em mente que fosfatos condensados cíclicos também apresentam no máximo duas ligações por tetraedro e, portanto, o grau de condensação dos fosfatos não pode ser usado isoladamente como um critério de classificação.

1.2- VIDROS POLIFOSFATOS COMO ESTRUTURAS POLÍMERICAS INORGÂNICAS

No estudo de vidros inorgânicos é comum a distinção entre estruturas poliméricas ou não. Na tentativa de classificação de estruturas inorgânicas cristalinas poliméricas Sowerby e Audreith[2] diferenciam as estruturas possíveis de acordo com o método de preparação: a) *polímeros de condensação*, envolvendo reações no estado sólido em temperaturas elevadas nas quais a condensação ocorre com a eliminação de moléculas simples como a água por exemplo; b) *polímeros de adição*, envolvendo a adição de átomos a uma cadeia como por exemplo nos polímeros de enxofre; e c) *polímeros de coordenação* onde a formação ocorre entre estruturas primárias constituídas pela ligação de átomos metálicos com ligantes orgânicos ou inorgânicos. Neste sentido tomando a descrição de estruturas cristalinas como base do primeiro e do terceiro método parecem se aplicar melhor na descrição de fosfatos.

Sem dúvida a maior parte do trabalho com vidros descrito na literatura envolve os fosfatos de sódio, basicamente porque eles são solúveis em água, com a o grau de solubilidade dependendo do tamanho da cadeia. A Figura 3 reproduzida de mostra no diagrama de composições $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ a classificação geralmente utilizada[3].

A linha a esquerda mostra os diferentes fosfatos de sódio. A linha a direita mostra 2 ácidos de fosfato (excluindo o ácido pirofosfórico, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou $2\text{H}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$). A base do triângulo da esquerda para a direita corresponde a substituição de Na_2O por H_2O nos fosfatos condensados. Os vidros "metafosfatos" estão indicados pelas áreas sombreadas na figura. Todas as demais estruturas que podem ser classificadas como "metafosfato" apresentam elevada tendência para devitrificação formando compostos cristalinos. Todos "ultrafosfatos" podem ser classificados como metafosfatos apresentando ligações cruzadas e ramificações.

Em geral os vidros fosfato apresentam uma baixa durabilidade química em água e é esta característica que por vezes impede sua aplicação apesar das propriedades interessantes que geralmente apresentam, como coeficientes de expansão térmica elevados[4] (semelhante aos apresentados por metais), pontos de fusão relativamente baixos e propriedades ópticas. Na verdade, conforme mencionado por Ropp[3], a taxa de dissolução em água de vidros fosfato pode variar numa faixa de 4-5 ordens de

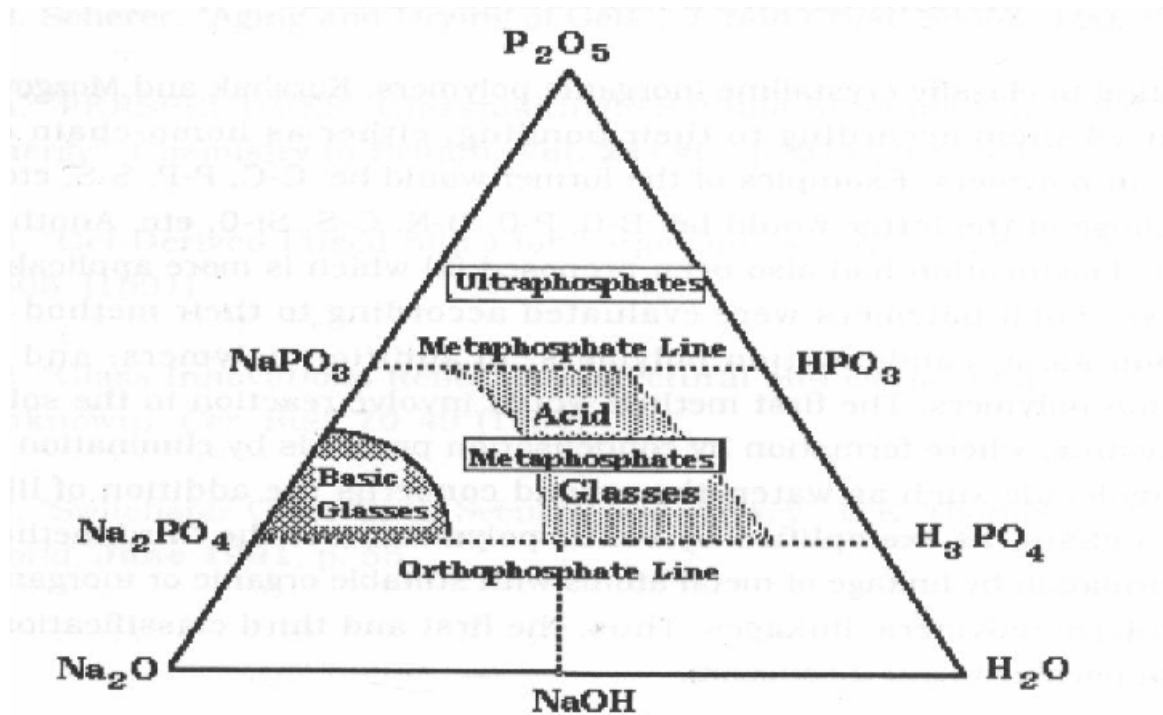


Figura 3- Diagrama de composições para o sistema $P_2O_5-Na_2O-H_2O$. Adaptada da ref[3].

de magnitude, de mais de 10^{-4} a 10^{-9} $g/cm^2/minuto$ (um vidro silicato do tipo cal-soda-silica apresenta taxas de dissolução de ordem de 10^{-8} $g/cm^2/min$). Em seu livro Ropp mostra que é possível se controlar a solubilidade dos vidros fosfato através do controle das estruturas de base que irão descrever a estrutura do vidro. Em geral estruturas completamente polimerizadas serão mais estáveis ao ataque da água em comparação com estruturas parcialmente polimerizadas. Por isso a síntese de vidros a partir de ácido fosfórico ou ortofosfato de amônio por exemplo (que ao ser aquecido se decompõe em H_3PO_4) leva invariavelmente a vidros bastante higroscópicos. A Tabela 1, também adaptada do livro de Ropp, mostra os limites máximos de concentração de alguns cátions mono ou bivalentes em sistemas binários para os quais ainda é possível a formação de vidros. A tabela mostra também a razão O/P. Um valor para esta razão superior a 3 ou seja o limite estequiométrico para um fosfato (PO_3), leva a produção de estruturas "reativas". Esta reatividade proporcionada pelos grupos hidroxila terminais é também mostrada na tabela pela absorção de sódio.

As diferenças estruturais entre os vidros fosfato e os vidros silicato (que podem ser tomados como base para uma estrutura vítrea) se iniciam pelo tetraedro básico

[MO₄] onde M= P ou Si. No tetraedro [SiO₄] os 4 átomos de oxigênio podem estar envolvidos na ligação com outro tetraedro. Em outras palavras o arranjo de tetraedros [SiO₄] pode ser perfeitamente tridimensional

A Figura 4 mostra o tetraedro básico e uma representação esquemática do possível arranjo tridimensional e também randômico, garantindo o caráter amorfo, característico de vidros (em contraste por exemplo com a estrutura cristalina do quartzo onde os tetraedros se organizam de maneira periódica)

Tabela 1- Composições limite e propriedades de vidros fosfato binários (adaptada de ref [3])

Modificador	% mol	Razão [O]/[P]	Absorção de sódio (mg/1000h/cm ²) a 350°C
Li ₂ O	60	3,25	-
Na ₂ O	60	3,25	-
K ₂ O	47	2,94	-
MgO	60	3,25	30
CaO	57	3,16	28
SrO	57	3,16	15
BaO	58	3,19	51
ZnO	64	3,39	19
CdO	57	3,16	-
PbO	62	3,32	53
MnO	59	3,22	-

Já no tetraedro [PO₄] apenas 3 dos átomos de oxigênio podem estar envolvidos em ligações com outros tetraedros, ou seja, as estruturas resultantes serão preferencialmente lineares.

Este aspecto importante faz com que numa composição com cátions bivalentes, por exemplo, os tetraedros formem cadeias lineares que se enrolam ao redor dos cátions. A Figura 5 mostra esta estrutura, **que é base da descrição dos aspectos estruturais em vidros fosfato e que utilizamos nesta tese também como a base do arranjo estrutural das cadeias de polifosfato em água.**

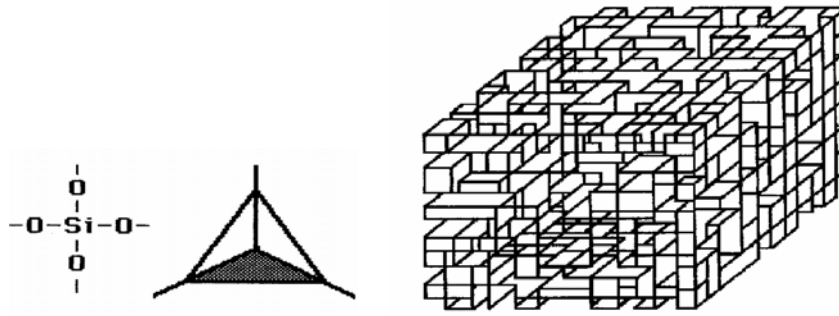


Figura 4- Esquerda- Tetraedro básico $[\text{SiO}_4]$. Direita- Representação esquemática do arranjo tridimensional dos tetraedros numa estrutura amorfa. Adaptada de ref [3].

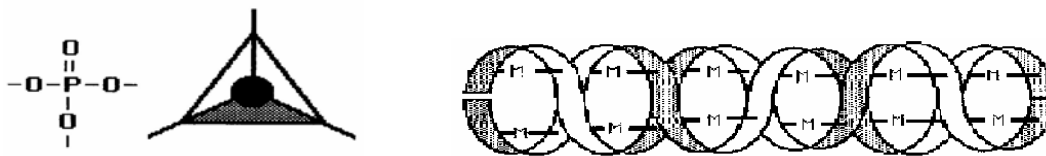


Figura 5- Esquerda- Tetraedro básico $[\text{PO}_4]$. O círculo cheio indica o oxigênio ligado ao fósforo via uma ligação dupla. Direita- Representação esquemática do arranjo planar das cadeias de tetraedros na forma de uma fita envolvendo os cátions M. Adaptada de ref [3].

Apesar da figura proporcionar a sensação de uma estrutura na forma de uma fita, uma melhor descrição é a de uma cadeia que se dobra pelo efeito das ligações em ponte dentro de uma mesma cadeia proporcionadas pelo cátion metálico. A Figura 6 abaixo, mostrando os tetraedros $[\text{PO}_4]$, é mais ilustrativa para a estrutura de um vidro de fosfato de cátions bivalentes mostrando as interações possíveis de cátions metálicos M com grupos tetraédricos de uma mesma cadeia ou de cadeias diferentes (ligações cruzadas).

É importante se observar a possibilidade de um átomo metálico estar encapsulado na estrutura da cadeia. Este aspecto fundamental e que parece diferenciar os polifosfatos dos silicatos, por exemplo, vai permitir mais adiante a descrição similar da estrutura das cadeias em água e a possibilidade de proteção de um cátion metálico (Eu^{3+} por exemplo) até mesmo de interações com moléculas de água

Certamente esta capacidade coordenante das cadeias de polifosfato também é uma das principais características que levam a algumas de suas aplicações

tecnológicas importantes como, por exemplo, na estabilização de suspensões coloidais ou no "amolecimento de água dura".

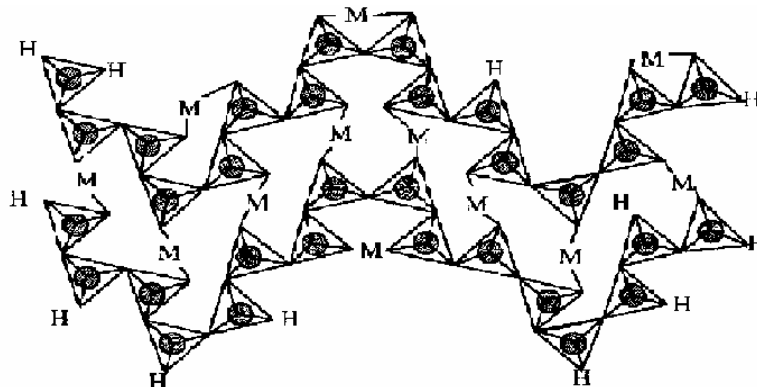


Figura 6- Cadeias de fosfatos e cátions metálicos. Note-se a interação possível entre os cátions e fosfatos de uma mesma cadeia ou de cadeias diferentes (ligações cruzadas). Os círculos cheios representam a ligação dupla P=O. Adaptada de ref [3].

Na síntese de vidros fosfato o tamanho das cadeias polifosfato é função da composição inicial. Se o precursor é o ácido fosfórico que ao ser aquecido leva a $P_2O_5 \cdot 2H_2O$ e H_2O haverá sempre grupos hidroxila ligados as cadeias e estes grupos hidroxila estarão sempre presentes nos terminais da cadeia (a Figura 6 também mostra estes grupos terminais). Ropp chama os grupos hidroxila de "bloqueadores de cadeia" (do inglês "chain-stoppers"). Por isso Ropp afirma ser impossível a preparação de vidros estáveis a partir de H_3PO_4 , que vai levar a formação de grupos hidroxila, que por sua vez vão impedir o crescimento das cadeias.

Vidros fosfato com excelente estabilidade podem ser preparados desde que sejam utilizados procedimentos de polimerização in-situ a partir de precursores monoméricos escolhidos cuidadosamente em proporções estequiométricas exatas. Ropp estabelece que a estrutura otimizada de vidros fosfato deve conter cadeias longas de fosfato mantidas ligadas por meio de cátions bi ou trivalentes, em torno dos quais as cadeias de enrolam de forma a satisfazer os números de coordenação. Nestas estruturas a difusão interna não será observada.

Neste trabalho de tese como estamos interessados na preparação de tais precursores em meio aquoso a escolha recai sobre o sal de Graham. Os precursores dos materiais a serem preparados levarão em conta, portanto a presença das cadeias longas e o poder coordenante destas mesmas cadeias.

A estrutura de vidros fosfato é tema de várias revisões na literatura mas há aspectos envolvidos na descrição destas estruturas que podem ser bastante úteis na compreensão das propriedades de coordenação apresentadas pelas cadeias de polifosfato em água. Assim por exemplo é conhecido na literatura um comportamento interessante em algumas propriedades de vidros binários ultrafosfatos em função da concentração do alcalino ou alcalino-terroso modificador. Vidros binários ultrafosfato são aqueles descritos pela fórmula geral $[xM_2O \text{ (ou } M'O) (1-x) P_2O_5]$ onde $0 \leq x \leq 0,5$, ou seja, $2,5 \leq [O]/[P] \leq 3,0$. Assim por exemplo a densidade diminui com a adição de Na^+ até cerca de 20% em mol. A partir deste valor a densidade passa a aumentar com o teor de Na^+ . Algumas outras observações experimentais como, por exemplo, em espectros vibracionais, em resultados de difração de nêutrons ou ainda em resultados de espalhamento de raios x levam a supor uma mudança estrutural para concentrações de cerca de 20% em mol de álcali. A Figura 7 reproduzida do trabalho de Brow[5] mostra o deslocamento das linhas Raman atribuídas aos movimentos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação P=O em função da concentração de álcali em vidros binários fosfato com lítio e sódio. O autor identifica duas regiões distintas na figura atribuídas a uma mudança estrutural nas vizinhanças de concentração de álcali da ordem de 20% em mol.

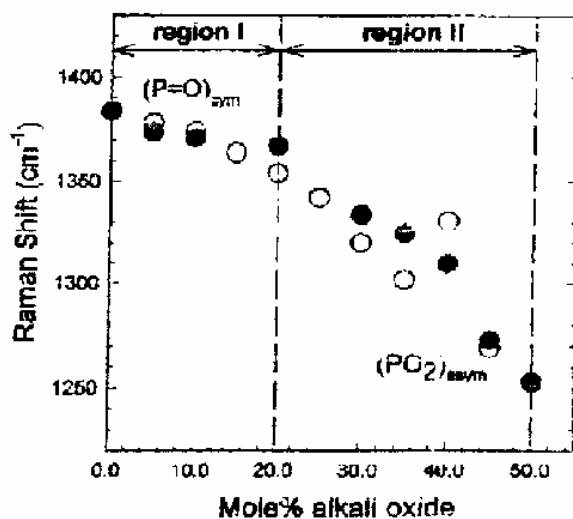


Figura 7- Deslocamento de frequência observado para a linha Raman referente ao estiramento $\nu(P=O)$ simétrico e assimétrico em função da concentração (% molar) de Li^+ (círculos cheios) e Na^+ (círculos vazios) em vidros fosfato binários. (Adaptada de ref [5])

Existem algumas especulações para explicar a mudança estrutural, mas uma em particular parece ser interessante porque pode ser extrapolada para o comportamento de cadeias polifosfato em solução. A mudança estrutural estaria ligada a maneira como o íon modificador estaria coordenado às cadeias fosfato. Em função da composição esta coordenação seria diferente. Se considerarmos que a coordenação de um íon metálico se dá pelos átomos de oxigênio terminais numa cadeia polifosfato, então o número disponível deste tipo de átomos será importante. Este é o modelo estrutural de Hoppe[6] para os vidros ultrafosfato que leva em conta que o ambiente ao redor do cátion metálico é composto por átomos de oxigênio terminais tanto de estruturas do tipo Q^3 como de estruturas do tipo Q^2 . A estrutura (e portanto as propriedades) dos vidros ultrafosfato seria dependente do número de átomos de oxigênio terminais disponível para completar o número de coordenação do íon modificador. Para vidros com composição $x(\text{Me}_{2/v}\text{O})(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ o número de oxigênios terminais (N_{OT}) por íon modificador é

$$N_{OT} = v \left(\frac{1}{x} \right) \quad (1)$$

Considerando este número, haverá duas faixas de composições ou regiões, para as quais as estruturas serão diferentes: região I-quando $N_{OT} > N_{CM}$ (onde N_{CM} é o número de coordenação do íon metálico modificador) e região II- quando $N_{OT} < N_{CM}$. Na região I um número suficiente de oxigênios terminais está disponível para ser coordenado a cada íon M e, portanto estes íons podem existir em poliedros de coordenação isolados dentro da rede polifosfato. Na região II não há este número suficiente de átomos de oxigênio para satisfazer a esfera de coordenação do íon metálico e, portanto estes íons vão precisar compartilhar os N_{OT} . Assim, nesta região de concentrações os poliedros de coordenação dos íons M irão compartilhar vértices e arestas e estarão atuando como pontes entre poliedros Q^2 adjacentes. A Figura 8 abaixo adaptada da revisão de Brow[5] mostra estas duas situações.

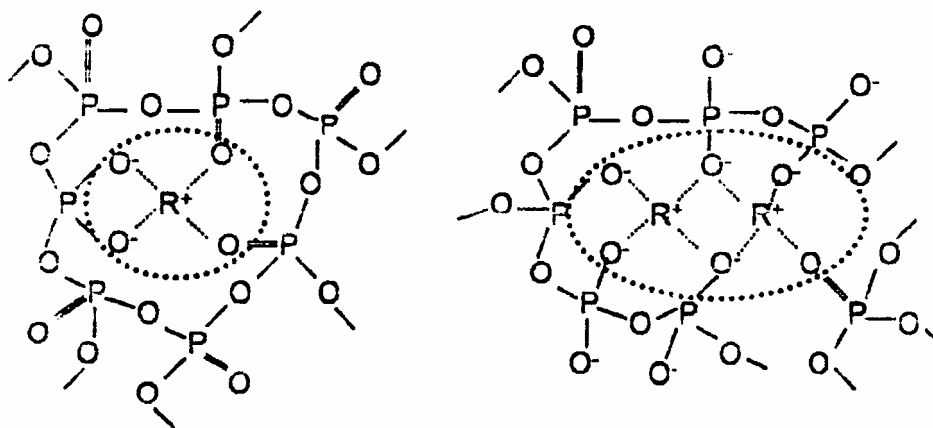


Figura 8- Representação esquemática da coordenação de íons alcalinos R^+ em vidros ultrafosfatos quando $N_{OT} > N_{CR}$ (esquerda) e quando $N_{OT} < N_{CR}$ (direita). (Adaptada de ref-[5])

Estudos de difração de raios x em cristais de metafosfato de lítio indicam coordenação tetraédrica para os íons Li^+ [7]. Para o Na^+ estudos de difração indicam coordenação 5 em polifosfatos de sódio[5]. Considerando estas informações sobre número de coordenação a equação (1) prevê uma transição estrutural entre 20 e 25% em mol para o Na^+ e Li^+ respectivamente. Este é um modelo que fornece, portanto uma explicação plausível para, por exemplo, o mínimo observado no valor de densidade dos vidros nestas faixas de concentração. Em vidros com menos de 20% em mol de álcali, este íons formam poliedros isolados como aquele representado na Figura. 8(esquerda). Devido ao fato de haver um excesso de oxigênios terminais estes íons estarão ligados a tetraedros Q^2 individualmente e menos fortemente a tetraedros vizinhos Q^3 . A densidade diminui já que a rede se expande de forma a acomodar os poliedros. Tg diminui porque a fração de oxigênios em ponte diminui na medida que tetraedros Q^2 substituem tetraedros Q^3 . Acima de 20% em mol o número de oxigênios terminais não é suficiente e poliedros vizinhos precisam compartilhar átomos de oxigênio terminais em tetraedros Q^2 . A densidade passa a aumentar na medida que mais poliedros compartilham vértices e arestas. Em adição as ligações entre os alcalinos e tetraedros vizinhos Q^3 são fortalecidas o que é indicado pelo alongamento da distância $P=O$ nestes tetraedros Q^3 que se deduz da posição das linhas em espectros vibracionais. Portanto os poliedros dos alcalinos vão atuar como pontes entre tetraedros Q^3 e Q^2 enrijecendo a rede (e, portanto

umentando Tg) mesmo com a substituição de ligações P-O-P por ligações P-O-M com o aumento na concentração de M.

Como mencionado acima este modelo pode também ser utilizado para a explicação das propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} em soluções de polifosfato. Retornaremos a este aspecto no capítulo 2 desta tese.

1.3 - COACERVATOS

O termo coacervato foi primeiramente introduzido em 1929 pelo químico holandês Burgenberg de Jong[8] com a finalidade de descrever fenômenos que ocorrem em colóides hidrófilos em solução aquosa. O bioquímico russo Oparin foi quem popularizou os coacervatos para o restante da comunidade científica. No trabalho intitulado: “Lês coacervates et leur importance em biologie” de 1936, Oparin ressaltou a importância dos coacervatos na Biologia. Porém o reconhecimento da importância dos coacervatos aconteceu quando Oparin sugeriu no seu livro intitulado: “The Origin of Life”, publicado em 1953 que a vida surgiu primeiramente em gotas de coacervatos[9]. Oparin escreveu: “*A formação dos coacervatos foi o principal evento na evolução das primeiras substâncias orgânicas e no processo de autogeração da vida*”. Coacervato é uma palavra derivada do latim cujo significado é *co*(união) e *acerv*(agregação). Em colóides *acerv* refere-se às moléculas coloidais que separam de fase num meio aquoso durante a formação de uma segunda camada aquosa. Ao fenômeno de formação dos coacervatos dá-se o nome de coacervação. Portanto a coacervação é uma separação de duas fases líquidas que diferenciam entre si pela viscosidade e concentração em colóides. A fase mais rica em colóide e que apresenta maior viscosidade é chamada coacervato e a fase com menor viscosidade e conseqüentemente pobre em colóide é chamada de líquido de equilíbrio ou sobrenadante.

A coacervação é dividida em duas categorias, coacervação simples também chamada de separação de fase segregativa[10] e coacervação complexa também chamada de separação de fase associativa[10]. Entende-se por coacervação simples a separação de fases oriunda da interação entre soluções de um polieletrólito e sais multivalentes. Quando a separação de fases acontece pela interação entre duas soluções de polieletrólitos diferentes a separação de fases é chamada de coacervação complexa. Alguns pesquisadores têm substituído o termo coacervato por outras denominações tais como: “fase L_3 ”[11-12]; “fase anômala”, “fase esponja” [12-13]; “fase azul I”[13] e

“plumber’s nightmare”[14]. Por razões históricas e de eufonia o termo coacervato continua sendo utilizado[15-16]. Contudo, a distinção entre os dois tipos de coacervação parece ser irrelevante[17].

A coacervação é aplicada na indústria agro-química[18], alimentícia, cosmética[19] e principalmente farmacêutica[20-21].

Diversos trabalhos são encontrados na literatura que tratam da coacervação complexa. Wienbreck et al estudaram pelo monitoramento da turbidez e por técnica de espalhamento de luz, a coacervação complexa entre a proteínas do soro do leite e a goma arábica[22]. A formação de complexos solúveis versus coacervação entre polieletrólitos e micelas mistas com cargas opostas foi avaliada por Yingie et al[23]. Burgess D. J. realizou um estudo muito interessante confrontando as diversas teorias que são usadas para explicar a coacervação complexa[24]. A coacervação complexa é explicada por quatro tratamentos teóricos: a teoria de Voorn-Overbeek[25], o modelo de agregado de fase diluída, também conhecida como teoria de Veis-Aranyi[26], o modelo de Nakajima-Sato[27] e o modelo de Tainaka[28-29]. Os estudos mostram que não há uma teoria que seja auto-suficiente na explicação do processo de coacervação complexa isso porque as teorias foram elaboradas tomando por base exemplos específicos. A teoria de Voorn-Overbeek foi formulada a partir do estudo da coacervação entre a acácia e gelatina, a teoria de Veis-Aranyi baseou-se na coacervação de gelatinas de cargas opostas, a teoria de Nakajima-Sato foi baseada na coacervação de dois polieletrólitos de cargas oposta e verdadeiramente simétricos de álcool polivinílico e a teoria de Tainaka., na verdade o único consenso é que a coacervação complexa é dependente da densidade de carga(σ) e da massa molar(r) dos polieletrólitos. A coacervação simples também é motivo de estudo. Saegusa e Ishii estudaram a coacervação simples no sistema fosfolipídio-água-álcool buscando as condições ótimas para obtenção de vesículas de lipídios[30]. Nesse estudo a influência de diversos álcoois no processo de coacervação também foi avaliada.

Coacervatos também podem ser obtidos a partir de compostos inorgânicos. Nessa área de estudo destacam-se os trabalhos desenvolvidos por pesquisadores franceses e japoneses. Umegaki e Kanazawa[31] estudaram a o comportamento da viscosidade de coacervatos de polifosfato de magnésio e cálcio. Nesse trabalho observou-se que os coacervatos comportam-se como fluídos Newtonianos, que a adição de água aos coacervatos, especificamente coacervatos de polifosfato de magnésio, não acarreta nenhuma quebra das cadeias de polifosfato mesmo observando-se uma

diminuição da viscosidade. O comportamento térmico, para temperaturas acima de 100°C, de coacervatos de polifosfato de magnésio com diferentes concentrações de sódio foi estudado por Umegaki et al.[32] por DTA(Análise Térmica Diferencial) TGA(Análise Termogravimétrica) e difração de raios x. Dependendo da temperatura de tratamento dos coacervatos observou-se a formação de espécies ortofosfato, pirofosfato e tetrafosfato. Mais uma vez Umegaki e Kanazawa[33] estudaram a degradação de coacervatos de polifosfato de magnésio e cálcio através da viscosidade e cromatografia de papel para temperaturas entre 25 e 90°C. Variações da viscosidade em função do tempo à 30°C mostraram que coacervatos de polifosfato de magnésio são mais estáveis que coacervatos de polifosfato de cálcio. Esse mesmo comportamento foi observado quando se estudou a variação da viscosidade em função da temperatura.

Os coacervatos de polifosfato são precursores vítreos extremamente interessantes pois, são obtidos via rota úmida. Alguns trabalhos são encontrados na literatura que tratam da aplicação desses materiais como revestimentos. A gestão do processo de vitrificação de metais a partir de coacervatos de polifosfato foi estudado por Gomez F[34]. Nesse estudo Gomez mostra que a coacervação a partir de soluções de polifosfato de sódio é dependente da constante dielétrica do meio e conseqüentemente do tipo de solvente, da temperatura, do tipo ânion e cátion que formam o sal a ser adicionado ao polifosfato para promover a coacervação e do pH do meio. Após um estudo do processo de preparação dos coacervatos e dos fatores que afetam esse processo Gomez avalia a utilização dos coacervatos como revestimentos em metais com a finalidade de proteção contra corrosão.

Vidros mistos de fosfato de zinco e prata preparados via coacervação foram apresentados por Gregorie W.[35] como uma alternativa para o revestimento de metais a temperaturas inferiores à 500°C. A preparação, caracterização e possível aplicação de vidros a base de polifosfato de sódio e zinco a partir de coacervatos foi estudado por Gregoire et al.[36] Deffontaines et al[37] , estudaram a influência da temperatura em precursores a base de fosfato para o sistema CaO-MgO-Na₂O-P₂O₅ obtidos via processo de coacervação. Neste estudo dois intervalos de temperatura foram estudados: temperatura ambiente até 400°C e de 400 a 900°C. No primeiro intervalo, observou-se a importância da água e os mecanismos reacionais nessa faixa de temperatura e no segundo intervalo foi possível caracterizar os vidros e as espécies cristalinas que surgem com a devitrificação. A preparação de novos biomateriais usando o processo de coacervação foi estudada por Bertolini[38]. Recentemente o laboratório de materiais

fotônicos do Instituto de Química de Araraquara estudou a possibilidade de utilização dos coacervatos de polifosfato na imobilização de fibras de amianto. Esse estudo rendeu ao laboratório uma dissertação de mestrado[39] e uma patente[40]. A influência do pH na estabilidade de coacervatos de prata foi estudada por Montanari et al[41].

Alguns trabalhos encontrados na literatura tratam da obtenção de géis de polifosfato com características semelhantes aos coacervatos acima citados. Na verdade nesses trabalhos não se faz uso do termo coacervato nem dos outros termos sugeridos para substituí-lo e já citados anteriormente, porém a metodologia empregada nos trabalhos que tratam dos coacervatos e dos trabalhos que tratam dos géis é extremamente parecida. Dentre esses trabalhos destaca-se o trabalho desenvolvido por Lima et al[42] que trata da formação de géis termoreversíveis a partir de soluções aquosas de polifosfato de alumínio. Posteriormente Lima et al[43] usaram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^{27}Al para estudarem os géis termoreversíveis de polifosfato de alumínio. Masson et al[44] estudaram a formação e o envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio e ferro(III) obtidos a partir de uma separação líquido-líquido da mesma maneira que ocorre os coacervatos são obtidos.

Os trabalhos citados servem para mostrar como os coacervatos são sistemas extremamente interessantes tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico. A grande virtude do processo de coacervação é a possibilidade de se trabalhar via rota úmida.

O mecanismo que rege a coacervação ainda é um desafio para os pesquisadores que trabalham com química de colóides. No caso particular de coacervatos de polifosfato íons lantanídeos como, por exemplo, Eu^{3+} ou Tb^{3+} poderiam ser usados para essa finalidade. Isso seria possível já que a química dos íons lantanídeos é muito parecida à química dos metais alcalinos terrosos(Ex: Ca^{2+}) e como demonstrado pelos trabalhos acima citados coacervatos podem ser obtidos pela mistura de soluções aquosas de polifosfato de sódio com sais de cálcio. Haveria, portanto, uma competição pelos sítios de coordenação no polifosfato entre os íons Ca^{2+} e os íons lantanídeos que seria acompanhada pela luminescência dos lantanídeos. A utilização desse artifício não seria um fato inédito já que diversos são os trabalhos que utilizam íons lantanídeos substituindo os como sondas estruturais de biomoléculas tais como proteínas e ácidos nucleicos[45-49].

Os coacervatos como precursores vítreos são interessantes não só pelo fato de serem obtidos a baixa temperatura, mas por gerarem vidros a base de fosfato. Vidros a

base de fosfato são desejáveis quando comparados com os vidros a base de sílica principalmente por apresentarem alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de fusão. A importância dos vidros de fosfato reflete-se pela quantidade de trabalhos que enfocam as propriedades tecnológicas, além disso, esses vidros são muito interessantes para estudos acadêmicos principalmente no que se refere à elucidação estrutural.

Dentre as técnicas de caracterização de vidros de fosfato a ressonância magnética nuclear ^{31}P mostra ser bastante valiosa na elucidação da estrutura. Jäger e colaboradores realizaram experimentos de ressonância magnética nuclear de duplo quantum bem como um novo experimento bidimensional para determinar as conectividades dos fosfatos nos vidros[50]. Conectividades entre vidros ou qualquer outro material a base de fosfato é um parâmetro importante de análise. Entende-se por conectividade a maneira como os tetraedros de fosfato estão ligados entre si. A estrutura local e a conectividade em vidros fosfato de lítio foram estudados por MAS RMN ^{31}P e por RMN bidimensional por Alam e Brown[51]. Fletcher e colaboradores caracterizaram vidros de fosfato de cálcio por MAS RMN ^{31}P [52]. Nesse trabalho Fletcher e colaboradores comparam as concentrações relativas das espécies Q^1 , Q^2 e Q^3 em função da composição do vidro. A influência do cálcio no deslocamento químico das espécies Q^2 no espectro também é avaliada e comparada com vidros onde o cálcio é substituído por sódio. Fayon et al estudaram vidros fosfato de magnésio por MAS ^{31}P RMN e 2D RMN mostrando que os íons magnésio agem como modificadores da rede de fosfato[53]. Um comportamento anômalo foi observado próximo a região de composição do metafosfato atribuído a uma mudança de estruturas cíclicas para estruturas lineares. Brow et al estudaram também a influência do potencial iônico(Z/a) do cátion modificador no deslocamento ^{31}P RMN de vidros metafosfatos[54]. Belkébir et al investigaram a estrutura de vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ por MAS ^{31}P RMN, EXAFS e espectroscopia vibracional[55]. A caracterização estrutural das fases vítreas para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ foi estudado também por Belkébir e colaboradores usando MAS-RMN, EXAFS e espectroscopia vibracional enfatizando o tipo de coordenação catiônica[56]. Saout e colaboradores usando ^{31}P RMN, espectroscopia Raman, e espectroscopia vibracional na região do infravermelho estudaram a estrutura dos vidros ternários $\text{PbO}_x\text{ZnO}_{0,6-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ [57]. A espectroscopia vibracional também é usada como ferramenta para avaliar a estrutura de vidros fosfatos. Espectroscopia vibracional foi utilizada por Rulmont e colaboradores para estudar a

estrutura de vidros fosfato[58]. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho também foi usada por Moustafa e El-Egili para estudar vidros de fosfato de sódio[59]. O aumento da concentração de Na₂O revela uma degradação das estruturas cíclicas de fosfato no vidro com conseqüente despolimerização causando compactação da matriz vítrea. A estrutura e os espectros vibracionais na região do infravermelho foram discutidos por Efimov para vidros pirofosfato pertencente ao sistema: 2ZnO·P₂O₅-2Me₂O·P₂O₅, onde Me=Na e Li[60]. Um trabalho extremamente minucioso foi realizado por Dayanand e colaboradores no sistema vítreo x(PbO)-(1-x)P₂O₅ através dos espectros vibracionais na região do infravermelho[61]. Nesse trabalho os pesquisadores discutem de maneira geral os espectros vibracionais de compostos de fosfato e enfatizam a influência do PbO nas bandas características dos fosfato bem como o papel de modificador da rede exercido pelo PbO. Martin realizou um estudo interessante sobre a estrutura de vidros fosfatos de sistemas binários, ternários e quaternários[62]. Martin compara a estrutura de vidros baseados em calcogenetos(S e Se) com os vidros de fosfatos mostrando as diferenças mais distintas. As propriedades físicas, térmicas, comportamento frente à cristalização e condutividade dos vidros com fórmula geral A_xB_yP₃O₁₂ onde A=Li, Na ou K e B=Fe, Ga, Ti, Ge, V ou Nb foram estudadas por Rao e Sobha[63].

Vidros a base de fosfato são interessantes como matrizes para estudos espectroscópicos devido a possibilidade de utilização desses vidros como matrizes hospedeiras de lasers. Heidepriem e colaboradores estudaram o efeito da composição vítrea em vidros fosfatos e fluorofosfatos nos parâmetros de Judd-Ofelt e nas constantes de decaimento radiativo do Er³⁺ [64]. Nesse trabalho os pesquisadores mostram que os parâmetros Ω_2 e Ω_6 mudam em função da ligação que o Er³⁺ efetua com os ligantes vizinhos. Os fosfatos têm papel importante nesse processo. Heidepriem e Erht estudaram a absorção f-d no Tb³⁺ e os parâmetros Judd-Ofelt Ω_2 do Eu³⁺ em vidros fosfatos e fluorofosfatos[65]. Eles encontraram uma relação linear entre os Ω_2 do Eu³⁺ e os pico de absorção f-d do Tb³⁺, a correlação entre os dois parâmetros não é obedecida para vidros ultrafosfatos indicando que há uma assimetria maior do campo cristalino local ao redor do íon lantanídeo. Um dos grandes problemas em vidros de fosfato está no fato de que esses vidros apresentam uma afinidade muito grande por água. Para aplicações como laser essa característica não é interessante, pois a água age como supressora da luminescência do lantanídeo prejudicando a ação do laser. Em contra

partida, os vidros fosfatos apresentam uma alta solubilidade de íons lantanídeos fazendo com que esses materiais continuem sendo promissores lasers. Isso é justificado pelo trabalho desenvolvido por Thorsness e colaboradores que estudaram a desidroxilação de vidros lasers de fosfato[66]. O problema do teor de água em vidros de fosfato também foi enfocado por Suratwala e colaboradores[67]. Nesse estudo os pesquisadores relacionaram o teor de água, na forma de OH ligado ao fosfato terminal da cadeia, pressão de vapor da água e temperatura no crescimento de trincas em vidros de fosfato.

Além das propriedades acima citadas, vidros fosfatos apresentam a característica de agirem como agentes selantes como colas sólidas. Esse comportamento despertou o interesse da Corning, uma empresa referencial quando se trata de vidros. O laboratório de pesquisa dessa empresa propôs recentemente uma nova composição vítrea baseada no sistema ternário SnO-ZnO-P₂O₅ para substituir outras composições baseadas em vidros de sílica e boro como agentes selantes[68].

A importância dos vidros de fosfato é indiscutível quando levamos em consideração a quantidade de trabalhos que envolvem esse material. Mesmo assim o interesse nesse material parece não crescer dia a dia e portanto, a busca por novas composições, aplicações e entendimento estrutural desses materiais ainda é um campo de estudo bastante promissor.

Os polifosfatos apresentam uma estabilidade baixa na presença de água ocasionando o rompimento das ligações O-P-O e gerando espécies com tamanho de cadeia menor. Os fatores que influenciam a hidrólise de soluções aquosas de polifosfato são: a) tamanho da cadeia de polifosfato, b) temperatura, c) pH, d) concentração, d) presença de íons e e) enzimas quando se tratar de sistemas biológicos. A hidrólise de soluções aquosas de polifosfato tem sido motivo de estudo de alguns pesquisadores devido o interesse em se trabalhar em esse material em meio aquoso. Jager e Heyns estudaram a hidrólise do polifosfato de sódio usando espectroscopia Raman[69]. Nesse estudo Jager e Heyns mostraram que o produto da hidrólise do polifosfato é o ortofosfato e que a hidrólise é favorecida em pH muito ácido. Kura e Tsukuda avaliaram a influência de íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Al³⁺ na hidrólise de fosfatos condensados[70]. Não somente em meio ácido ocorre a hidrólise dos polifosfatos. A hidrólise alcalina por LiOH, NaOH e KOH de fosfatos lineares com quatro, seis e oito unidades de fósforo, estudada por Kura, mostrou que há uma dependência da hidrólise em função do cátion[71]. Nesse estudo a hidrólise mostrou ser mais eficiente na presença de LiOH. A hidrólise de fosfatos condensados cíclicos também é interesse de estudo. A influência da

acidez de soluções aquosas de ciclofosfatos de seis, oito, doze e desesseis membros à 40°C mostra que a ligação do íon hidrogênio aos ciclofosfatos aumenta a susceptibilidade ao ataque nucleofílico das moléculas de água aos fosfatos[72]. A hidrólise mostra ser dependente da força iônica e pH da solução de fosfatos condensados cíclicos[73]. O estudo mostrou que a hidrólise dos fosfatos cíclicos diminui com o aumento da força iônica, fato esse atribuído a uma diminuição da tendência de ligação do H^+ aos fosfatos. Em meio ácido a hidrólise é decorrente da interação de íons H^+ aos fosfatos. Em meio alcalino os resultados mostraram que a hidrólise não é dependente apenas dos íons OH^- , mas também do tipo de cátion que constitui essa base. A hidrólise é mais favorecida segundo a ordem: $LiOH > NaOH > KOH$. Essa ordem está de acordo com o aumento do raio iônico dos cátions.

A solução aquosa de polifosfato de sódio, sal de Graham, apresenta pH entre 4 e 5 e portanto não susceptível à hidrólise. A hidrólise seria efetiva se o pH fosse mais ácido inviabilizando, portanto, a utilização desse reagente em meio aquoso.

Polifosfato em solução encontra várias aplicações que compreendem desde a indústria de alimentos até no controle ambiental. Polifosfato de sódio ou potássio são usados em detergentes líquidos melhorando as propriedades sequestrantes e dispersantes. O alto poder sequestrante que o polifosfato apresenta é explorado na remoção de metais pesados no controle ambiental. A adição de polifosfato ao leite esterilizado e concentrado tem como finalidade aumentar a estabilidade. Para manter a maciez, cor, sabor e evitar a desidratação durante o cozimento polifosfato é adicionado à carne. Além das aplicações acima apresentadas a capacidade que o polifosfato apresenta de estabilizar e controlar o tamanho de partículas em solução é explorada em diversos trabalhos na literatura, principalmente no que se refere ao CdS. Spanhell et al prepararam sóis estáveis de CdS com diâmetro entre 4 e 6 nm utilizando polifosfato de sódio como agente estabilizante[74]. Partículas de CdS com dimensões da ordem de 2 a 4 nm foram obtidas por arraste durante a precipitação usando polifosfato de sódio como estabilizante[75]. Spanhel e Anderson usaram o polifosfato de sódio como agente estabilizante na preparação de membranas com partículas nanométricas de CdS[76]. Uma rota simples para preparação de soluções aquosas com nanopartículas de CdS foi descrita por Salata et al[77]. Essas soluções mostram ser adequadas para preparação de filmes com nanopartículas de CdS para aplicação como dispositivo em opto-eletrônica. Um novo método de controle do tamanho de partículas de CdS foi reportado por Dijken et al onde os pesquisadores utilizaram polifosfato de sódio como agente estabilizante

desse semicondutor[78]. Analisando os diversos trabalhos a cerca da utilização do polifosfato de sódio como agente estabilizante de partículas de CdS fica claro a importância desse material no processo de obtenção de nanopartículas. Essa propriedade abre a possibilidade de se estudar a estabilização de outras partículas além do CdS. Além disso, a formação de coacervatos com nanopartículas de CdS poderia ser viável aproveitando a capacidade de estabilizar e controlar o tamanho de partículas em solução que o polifosfato de sódio apresenta. O interesse em obter e controlar o tamanho de partículas de CdS em vidros a base de fosfato não é um fato inédito. Lipovskii et al estudaram a capacidade de incorporação de CdS e CdSe em vidros a base de fosfato e silicato discutindo qual a melhor matriz para tal incorporação[79] mostrando que vidros a base de fosfato são mais adequados para tal finalidade. Em virtude da maior facilidade de matrizes a base de fosfato incorporar partículas de semicondutores existe uma tendência voltada para busca de novas composições que o tamanho das partículas desses semicondutores possam ser controladas. Mais uma vez destaca-se o trabalho de Lipovskii et al na formação de nanocristais de CdS, CdSe, CdS_xSe_{1-x} e ZnSe em uma nova matriz a base de fosfato[80].

É indiscutível a versatilidade que o polifosfato de sódio apresenta quando em solução aquosa, seja no que se refere ao processo de coacervação seja na estabilização e controle de partículas. Contudo, não há relatos que explorem essas propriedades na obtenção de filmes finos. O interesse em estudar colóides que sejam adequados na preparação de filmes é justificado pelas aplicações desses materiais. Filmes finos são usados como dispositivos eletrônicos e com ação protetora contra corrosão e abrasão. Porém, com o crescimento acelerado da indústria das telecomunicações pesquisadores e indústrias tem buscado encontrar composições adequadas para preparação de filmes que possam ser usados na transmissão de informações como guias de onda. Os filmes que encontram aplicação hoje são na sua grande maioria obtidos por alcóxidos e alcóxidos modificados. Alguns trabalhos mostram que filmes com fosfatos são interessantes tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista tecnológico. Lafrenière e colaboradores reportaram um processo de fabricação de filmes de fosfato de alumínio via sol-gel além de enfatizar as propriedades físicas e ópticas desses filmes[81]. Os filmes foram preparados a partir de H_3PO_4 e dopados com Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} . He e colaboradores usaram a metodologia proposta por Lafrenière et al pra depositar filmes de fosfato de alumínio dopados com lantanídeos em vidros para obtenção de guias de onda planar[82]. Lou e colaboradores prepararam filmes, por spin-coating e dip-coating,

a partir de solução concentrada de fosfato de tório[83]. Esses filmes mostraram ser potenciais guias de onda. Os trabalhos encontrados na literatura mostram que filmes finos a base de fosfato também são interessantes para preparação de guias de onda. Não há relatos na literatura que explorem a preparação e possível aplicação de filmes com polifosfato. Isso torna esse material, mais uma vez, uma excelente fonte de estudo.

A preparação de guias de onda para aplicação na transmissão de dados não é baseada apenas em filmes finos, guias de onda também podem ser preparados em vidros. Nesse caso os vidros servem como substratos para o guia. A preparação baseia-se na formação de uma camada com índice de refração diferente do vidro base que pode ser conseguida por troca iônica através de difusão térmica[84] ou difusão assistida por campo elétrico[85], por exemplo. É importante diferenciar os processos de obtenção de guias de onda citados nesse texto. Inicialmente enfocou-se a importância na preparação de guias de onda via solução aquosa com o objetivo de aproveitar as propriedades que o polifosfato apresenta em solução. Quando se usam vidros, os guias de onda são obtidos por troca iônica entre íons da composição vítrea e íons do banho de sais de nitratos fundidos. Buscam-se vidros com alta concentração de Na^+ e a troca geralmente acontece entre íons Na^+ - K^+ ou Na^+ - Ag^+ . Vidros a base de fosfato são interessantes para esse propósito.

Alguns guias de onda foram preparados por troca iônica e são relatados na literatura. Honkanen e colaboradores prepararam guias de onda monocanal em vidros fosfatos preparados a partir dos reagentes $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, LiCO_3 , ZnO , Al_2O_3 e ErF_3 via troca iônica[86]. A troca foi realizada por difusão induzida por campo elétrico e os autores atribuem esse experimento como o pioneiro na obtenção de guia de onda por usando essa técnica. Barbosa e colaboradores creditam para si a primeira troca iônica realizada por difusão térmica em vidros de fosfato com alta estabilidade[87]. A troca, Na^+ - Ag^+ , foi realizada pela imersão do vidro, cuja composição não foi descrita, em um banho de sais fundidos de NaNO_3 e KNO_3 com AgNO_3 . Veasey e colaboradores apresentaram resultados teóricos e experimentais referentes à troca iônica, Na^+ - K^+ , por difusão térmica para vidros fosfatos com a finalidade de obter lasers dopados com Yb e co-dopados com Yb/Er[88]. A eficiência do guia de onda é comparada com um guia comercialmente disponível e apresenta propriedades melhoradas. Sorbello e colaboradores fabricaram e caracterizaram um novo vidro de fosfato dopado com Er^{3+} que foi posteriormente submetido a troca iônica, Na^+ - Ag^+ , por difusão térmica[89]. A composição do vidro não é relatada pelos pesquisadores.

Observando os resultados vê-se que a obtenção de guias de onda por troca iônica é um processo muito interessante para obtenção de um material com potencial aplicação em fotônica. O grande desafio está na obtenção de uma composição vítrea que seja estável à troca iônica. Com base nessa preocupação de buscar uma composição adequada para troca iônica o polifosfato surge como um possível candidato para tal finalidade, além do que não há relatos na literatura que explorem a possibilidade de utiliza-lo como material de partida pra obtenção de um guia de onda.

Objetivos

Apesar da grande quantidade de trabalhos envolvendo o polifosfato de sódio, na forma do sal de Graham, vê-se que esse sistema continua sendo interessante para estudos acadêmicos e tecnológicos. Aliado à versatilidade que esse composto apresenta estão os coacervatos cujo processo de obtenção ainda é uma incógnita.

Propõe-se nesse trabalho estudar a formação de coacervatos a partir de soluções aquosas de polifosfato de sódio, na forma de sal de Graham, usando o íon Eu^{3+} como sonda luminescente para estudar o fenômeno de coacervação. Para isso será estudada a interação entre soluções de polifosfato de sódio com Eu^{3+} , com a finalidade de entender quais fatores regem tal interação e ainda se o polifosfato exerce algum tipo de influência na luminescência do Eu^{3+} antes da coacervação.

A capacidade de estabilizar e controlar o tamanho de partículas que o polifosfato de sódio apresenta é explorada por diversos pesquisadores como já citado anteriormente. Porém, essas propriedades seriam extremamente interessantes para obtenção de coacervatos com partículas de tamanho controlado. A possibilidade de impregnar partículas em coacervatos de polifosfato será avaliada com ênfase para partículas de CdS onde o efeito por confinamento quântico pode ser explorado.

A rota úmida usada para preparar coacervatos abre a possibilidade de preparação de filmes a base de fosfato. A aplicação de filmes para fins tecnológicos é indiscutível e atenção particular é dispensada para os guias de onda planar. Portanto, estudaremos a possibilidade de preparação de filmes a base de polifosfato via solução e por coacervação.

Finalmente, o uso de vidros, também a base de polifosfato, como substratos para obtenção de guias de onda planar, será avaliado para o sistema $x\text{NaPO}_3-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$. Para a preparação dos guias de onda será utilizada a técnica de troca iônica.

Todas as propostas apresentadas vêm apenas confirmar como o sistema polifosfato de sódio ainda continua sendo uma fonte de estudo valiosa para fins acadêmicos e aplicados.



CAPÍTULO 2

2 - ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O POLIFOSFATO DE SÓDIO E O EU^{3+} EM SOLUÇÃO AQUOSA.

2.1. - PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS POLIFOSFATO- EU^{3+}

Os sistemas foram preparados pela mistura de soluções aquosas de polifosfato de sódio com EuCl_3 de maneira que a razão molar entre polifosfato(P) e európio(E) fosse variada de 1 até 526 e o volume final da solução para todos os sistemas fosse mantido constante. O polifosfato de sódio e o cloreto de európio foram fornecidos pela Merck. Para o preparo das soluções utilizou-se água destilada.

Por simplicidade, a notação PE será usada ao longo do texto quando se desejar referir à razão molar polifosfato de sódio(P): e európio(E) nas misturas.

Os sistemas que formaram uma solução estável foram liofilizados por congelamento das soluções em refrigerador e submetendo as amostras congeladas à pressão reduzida para eliminação do solvente.

2.1.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1.1 – Luminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos usando um espectrofluorímetro SPEX-fluorog modelo F212I, com lâmpada de xenônio de 450W. Para as medidas de tempo de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} usou-se o módulo fosforímetro SPEX 1934D, lâmpada de Xe pulsada(5J/pulso e $3\mu\text{s}$ largura).

Para as amostras líquidas utilizou-se cubetas de quartzo de 1cm de caminho.

2.1.1.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros, vibracionais na região do infravermelho, para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr.

2.1.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1.2.1 – Luminescência Eu^{3+}

A razão molar PE mostrou ser determinante para obtenção de uma solução estável de polifosfato- Eu^{3+} . Apenas sistemas com $\text{PE} > 5$ formam soluções estáveis, abaixo desse valor ocorre precipitação. A Figura 9 mostra os espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm. As linhas de emissão puderam ser facilmente atribuídas às transições provenientes dos estados excitados $^5\text{D}_{0,1}$ do Eu^{3+} com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentando maior intensidade em todos espectros. Observa-se na figura que para composições apresentando $\text{PE} \geq 10$ os espectros são essencialmente os mesmos. Da mesma forma, os espectros obtidos para as amostras onde $\text{PE} \leq 5$ são muito semelhantes entre si. Porém, existe uma diferença entre os espectros para os dois conjuntos de amostras, $\text{PE} \geq 10$ (solução) e $\text{PE} \leq 5$ (precipitado). Em solução vários equilíbrios devem existir entre as diferentes espécies possíveis de serem formadas na interação Eu^{3+} -polifosfato, entretanto a semelhança dos espectros sugere uma mesma família de sítios para $\text{PE} \geq 10$. Os espectros de excitação sugerem o mesmo comportamento. A Figura 10 mostra estes espectros obtidos com $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm. As transições foram atribuídas a partir do estado fundamental $^7\text{F}_0$ e também dos estados $^7\text{F}_{1,2}$ que a temperatura ambiente tem suas populações descritas pela distribuição de Boltzman. A Figura 11 mostra a ampliação do espectro da região de 432 a 500 nm para a amostra com $\text{PE} = 1$. As bandas observadas em 441,5 e 486 nm simetricamente a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (463,5nm) correspondem a uma transição vibrônica associada aos estado eletrônico $^5\text{D}_2$. Se a posição da transição eletrônica é tomada como origem, as transições vibrônicas em 441,5nm ($\approx 22649 \text{ cm}^{-1}$, Stokes) e 486 ($\approx 20576 \text{ cm}^{-1}$, Anti-Stokes) correspondem a um modo vibracional de $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$. A rápida inspeção dos espectros vibracionais (absorção no infravermelho ou espalhamento Raman) sugere que a participação do modo vibracional referente ao estiramento $\nu(\text{PO}_2^-)$ de oxigênios do meio da cadeia polifosfato na coordenação ao íon Eu^{3+} . Esta sensibilidade do Eu^{3+} ao ambiente local leva a sua utilização na literatura como sondas estruturais. Em todos espectros da Figura 10 a banda vibrônica aparece na mesma posição sugerindo para todas as composições a interação dos íons Eu^{3+} com este sítio de coordenação da cadeia polimerizada.

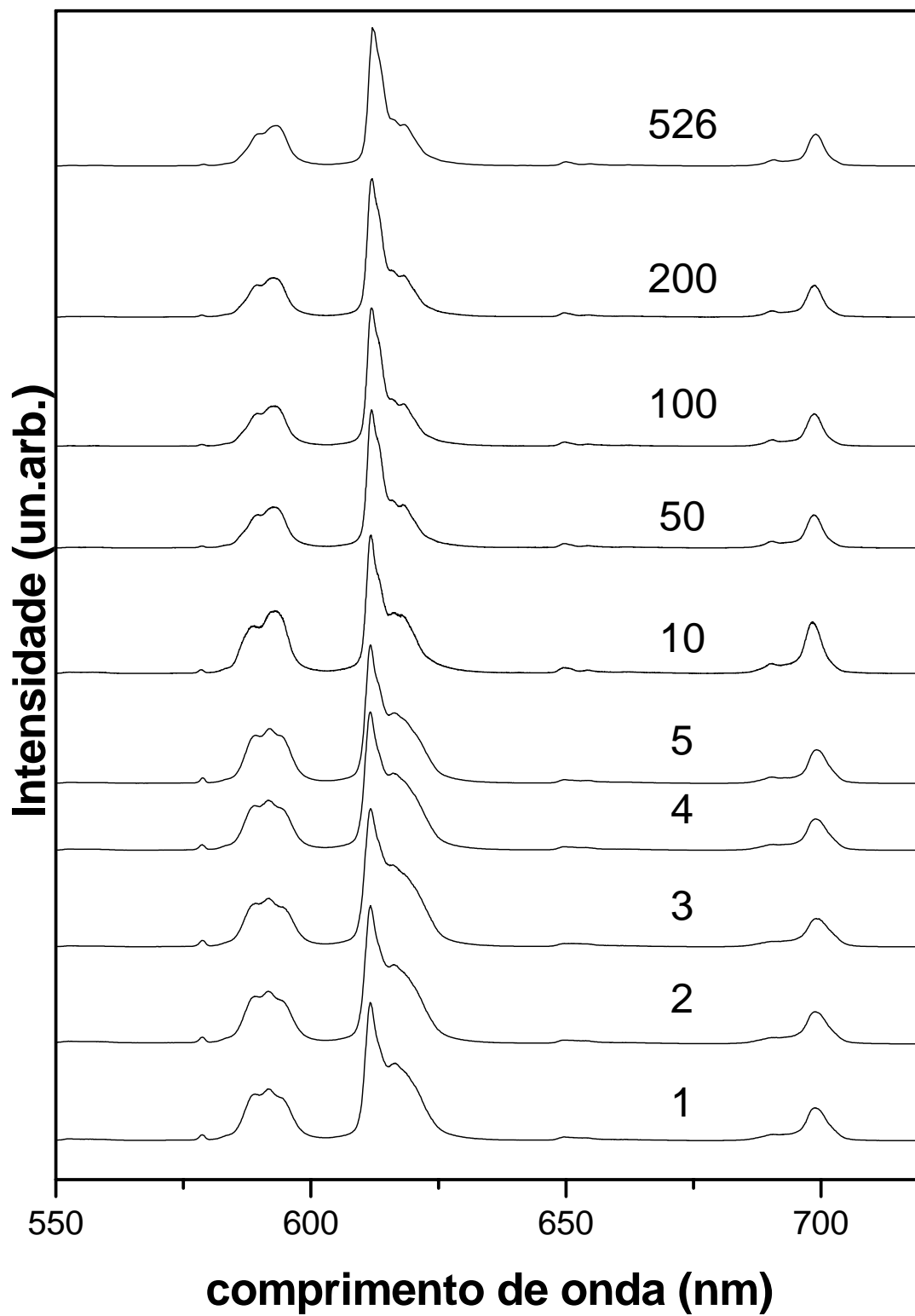


Figura 9. Espectros de emissão das amostras nos diferentes $\text{PE} > 5$. $\lambda_{\text{em}} = 394 \text{ nm}$ e 300 K

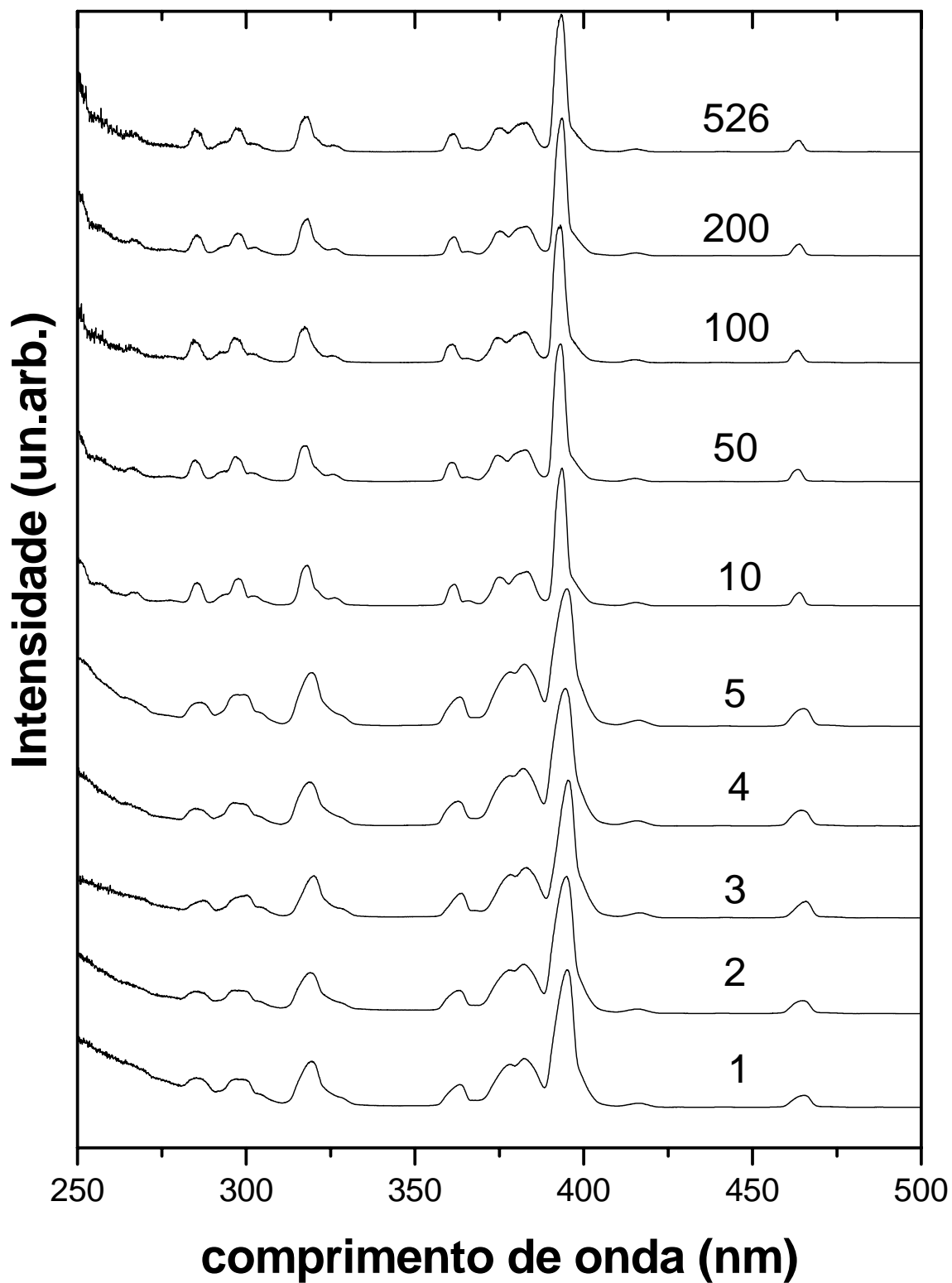


Figura 10. Espectros de excitação das amostras nos diferentes PE. $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ e 300K.

Informações mais detalhadas a respeito desta interação podem ser obtidas a partir das medidas de tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$.

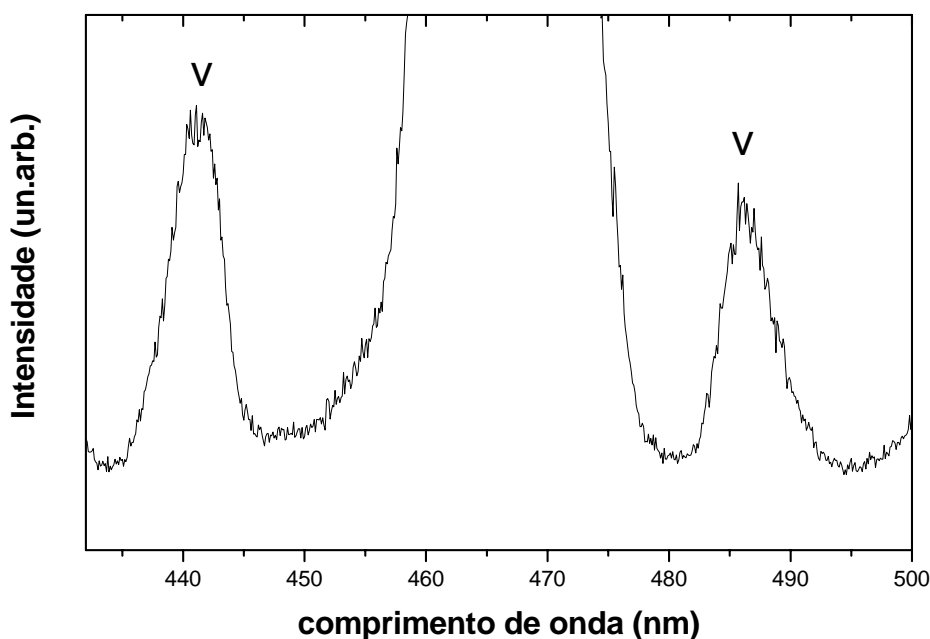


Figura 11. Ampliação do espectro da região de 432 a 450 nm para a amostra com PE=1

A Figura 12 mostra as curvas de decaimento obtidas para as amostras com PE= 526 e PE=2 a título de exemplo. Observa-se que para a amostra com PE=526 o perfil do decaimento corresponde a uma evolução exponencial simples ($\tau=1,15\text{ms}$). Para a amostra com PE=2 observa-se a contribuição de pelo menos duas constantes de decaimento ($\tau_1=0,35\text{ms}$ e $\tau_2=1,13\text{ms}$) que correspondem a pelo menos duas famílias de sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} .

A Figura 13 mostra a evolução do tempo de vida em função da razão PE.

Para as amostras com $\text{PE} \leq 5$ somente o valor inferior de tempo de vida é mostrado. Uma evolução é claramente observada com o tempo de vida diminuindo drasticamente para concentrações maiores de Eu^{3+} . Informações estruturais interessantes podem ser deduzidas destes resultados se considerarmos as contribuições radiativas e não radiativas para o decaimento. No Eu^{3+} a contribuição puramente radiativa pode ser extraída diretamente dos espectros de emissão uma vez que a banda ocorrendo na região de 590 nm, atribuída a transição de dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, não deve depender do campo ligante apresentando, portanto intensidade constante. Ela é utilizada como referência interna no espectro tomando-se o coeficiente de emissão espontânea para esta

transição como $(A_{01} = 50 \text{ s}^{-1})$ [90]. Da relação de áreas do espectro de emissão pode-se obter A_{TOTAL} para o estado $^5\text{D}_0$ cujo recíproco é o tempo de vida radiativo deste nível ($\tau_{\text{rad}} = 1/A_{\text{TOTAL}}$).

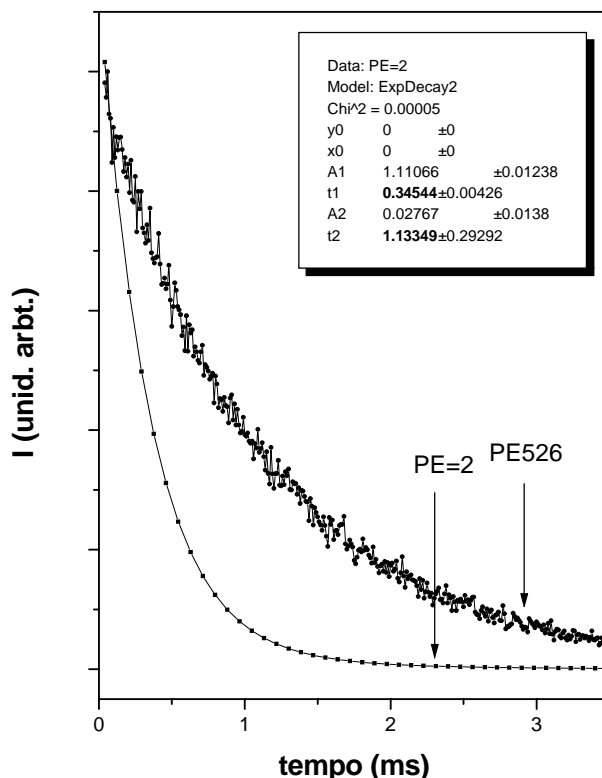


Figura 12. Comportamento do decaimento das amostras PE=2 e PE=526. $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$.

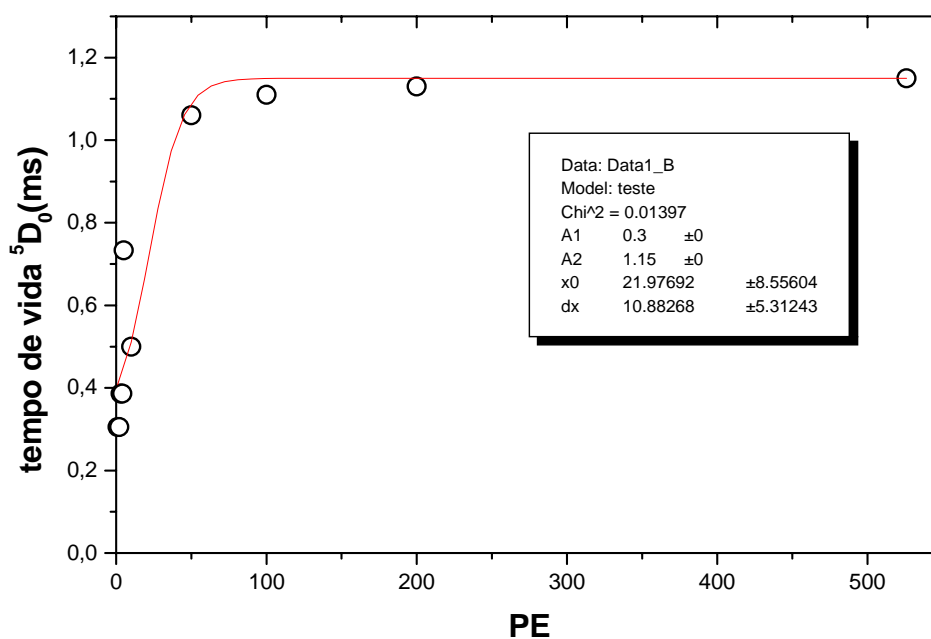


Figura 13. Evolução do tempo de vida $^5\text{D}_0$ em função da razão PE.

O coeficiente de emissão espontânea de Einstein está relacionado com a área da transição obtida do espectro de emissão pela fórmula:

$$(\text{Área da transição})_{0,J} = A \cdot h \cdot \nu \quad J=1,2,3,4,5 \text{ e } 6 \quad (\text{II})$$

onde:

0-J → notação para se referir às áreas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com $J=1,2,3,4,5$ e 6

A → corresponde ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a transição(0-J)

h → constante de Planck

ν → frequência do baricentro da transição analisada.

A área e a frequência da transição são obtidas a partir dos espectros de emissão obtidos experimentalmente. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein para cada uma das transições do európio é obtido dividindo a equação de uma dada transição pela equação referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ como expresso abaixo:

$$\frac{\text{área}_{0-j}}{\text{área}_{0-1}} = \frac{A_{0-j} \cdot h \cdot \nu_{0-j}}{A_{0-1} \cdot h \cdot \nu_{0-1}} \quad (\text{III})$$

o somatório de todos os coeficientes de emissão espontânea de Einstein é igual à constante de decaimento radiativo (A_{TOTAL}) do nível ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} .

A comparação deste tempo de vida radiativo calculado (τ_{rad}) com aquele obtido experimentalmente (τ_{exp}) permite a avaliação da eficiência quântica da emissão η ($\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}}$). A diferença entre τ_{exp} e τ_{rad} deve se referir a contribuições não-radiativas para o decaimento, como a transferência de energia para modos vibracionais do meio ou entre íons diferentes. Fazendo-se a aproximação que a contribuição não radiativa para o decaimento seja devida somente a transferência de energia para os osciladores OH de moléculas de água, pode-se estimar a partir de medidas de tempo de vida, o número de moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} . Esta é a aproximação de Horrocks e Sudnick[91] bastante utilizada na literatura. Em seu trabalho original Horrocks propõe a avaliação do tempo de vida puramente radiativo de medidas realizada em água deuterada. O número de moléculas de água coordenadas ao Eu^{3+} , n, será dado por:

$$n = q \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (\text{I})$$

onde:

n – número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do európio

$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ e $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ – tempos de vida do estado excitado do európio em água e em água deuterada.

q – constante de proporcionalidade que no caso do európio é igual a 1,05.

Os valores estimados pela equação de Horrocks e Sudnick apresentam uma boa concordância quando comparados com o número de moléculas de água determinado por cristalografia. A incerteza desse método é de 0,5 moléculas de água. Isto torna a equação de Horrocks e Sudnick uma ferramenta interessante no estudo da interação entre íons lantanídeos e ligantes em meio aquoso.

O número de moléculas de água foi calculado para o Eu^{3+} usando os dois métodos, ou seja, obtendo-se τ_{rad} diretamente a partir dos espectros de emissão ou a partir de medidas em água deuterada. A amostra com composição dada pela razão PE=526 foi escolhida para esses cálculos comparativos. Inicialmente calculou-se o número de moléculas de água ao redor do Eu^{3+} na ausência de polifosfato (solução aquosa de cloreto de európio, pH=4,5). Teoricamente espera-se um valor em torno de nove moléculas de água solvatando o európio. O valor encontrado de 8,4 está em acordo com o valor previsto teoricamente, considerando que uma incerteza de mais ou menos 0,5 moléculas de água é aceitável. Esse cálculo foi feito usando os tempos de vida do estado excitado do európio em água e em água deuterada de 0,12 e 3,10 ms respectivamente. Em seguida mediu-se o tempo de vida do európio no sistema PE=526 em água e em água deuterada. Os valores obtidos foram 1,15ms para o sistema em água e 4,14ms para o sistema em água deuterada. O número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do európio no sistema PE=526 é, portanto de 0,66. Isto mostra o extraordinário poder coordenante da cadeia polifosfato que é capaz, portanto de encapsular os íons Eu^{3+} deslocando cerca de 7 moléculas de água da sua esfera de coordenação. A supressão da emissão não radiativamente via vibração de osciladores H-O é, portanto diminuída na presença de polifosfato.

O valor obtido para a constante de decaimento radiativo (A_{rad}) a partir do espectro de emissão é de $0,20 \text{ ms}^{-1}$. A constante de decaimento experimental é igual a

$0,87\text{ms}^{-1}$ e, portanto o número de moléculas de água na esfera de coordenação do európio é de 0,70. O número de moléculas de água calculado pelos dois métodos é praticamente o mesmo mostrando que os métodos de determinação do número de moléculas de água são confiáveis e concordantes entre si. A validade dos dois métodos para um único sistema não tem sido relatada na literatura.

A Tabela 2 lista os tempos de vida do estado excitado radiativo(τ_{rad}) e experimental(τ_{exp}), eficiência quântica de emissão(η) e número de moléculas de água(n) para o Eu^{3+} nos sistemas com diferentes PE. A tabela também mostra os resultados obtidos para os produtos da liofilização das soluções que serão discutidos adiante.

Tabela 2. Tempos de vida do estado excitado radiativo(τ_{rad}) e experimental(τ_{exp}), eficiência quântica de emissão(η) e número de moléculas de água(n) do európio nos sistemas com diferentes PE.

Sistema	τ_{rad} (mseg)	τ_{exp} (mseg)	η	n
PE=10 (água)	6.47	0.50	0.08	1.9
PE=50 (água)	5.38	1.06	0.20	0.8
PE=100 (água)	5.34	1.11	0.21	0.7
PE=200 (água)	5.31	1.13	0.21	0.7
PE=526 (água)	5.30	1.15	0.22	0.7
PE=10 (liofilizado)	5.93	2.49	0.42	0.2
PE=50 (liofilizado)	6.02	2.87	0.48	0.2
PE=100 (liofilizado)	5.95	2.92	0.49	0.2
PE=200 (liofilizado)	5.95	2.99	0.50	0.2
PE=526 (liofilizado)	5.98	2.93	0.49	0.2
PE=1	5.67	0.31	0.05	3.2
PE=2	5.55	0.31	0.06	3.3
PE=3	5.12	0.39	0.08	2.5
PE=4	5.42	0.39	0.07	2.5
PE=5	5.86	0.73	0.13	1.3

A tabela mostra que o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} aumenta para $\text{PE} < 5$ mantendo-se constante para maiores concentrações de Eu^{3+} . Considerando-se esta observação e a possibilidade de encapsulamento de cátions metálicos pelas cadeias polifosfato pode-se sugerir que nesta faixa de concentrações uma mudança estrutural esteja ocorrendo. O modelo utilizado para a estrutura dos vidros fosfato apresentado na Introdução deste trabalho pode ser tomado como ponto de partida para a compreensão da interação Eu^{3+} -polifosfato em solução. Uma interessante correlação é encontrada retornando-se a evolução dos tempos de vida como função da relação PE da Figura 13. A evolução pode ser ajustada com uma função matemática que leva em conta o formato sigmóide observado experimentalmente do tipo:

$$\tau = \frac{\tau_1 - \tau_2}{1 + e^{\frac{PE - PE_0}{PE_C}}} \quad (\text{I})$$

O ajuste dos dados experimentais com a equação acima considerando os valores limites $\tau_1 = 0,3$ ms (tempo de vida experimental para $\text{PE} = 1$) e $\tau_2 = 1,15$ ms (tempo de vida experimental para $\text{PE} = 526$) leva aos resultados de $\text{PE}_0 = 22$ e $\text{PE}_C = 11$ (Figura 13). Pode-se interpretar o valor de PE_C como um valor limite abaixo do qual o encapsulamento dos íons Eu^{3+} pelas cadeias fosfato não é tão eficiente. Esta relação $\text{PE} = 11$ pode ser interpretada como a relação onde o número de oxigênios terminais (N_{OT}) satisfaz a esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} . Para maiores concentrações de Eu^{3+} este tipo de sítio de coordenação não está mais disponível e o Eu^{3+} passa a ser coordenado em solução de maneira diferente. **Além do resultado muito interessante que mostra a possibilidade de se controlar o ambiente ao redor dos íons Eu^{3+} em solução a sensibilidade destes íons ao ambiente de coordenação será utilizada mais adiante para se tentar compreender o papel dos íons Ca^{2+} no fenômeno de coacervação.**

A intensificação da luminescência do európio pela substituição de moléculas de água da esfera de coordenação do lantanídeo também foi observada por Supkowski e Horrocks Jr[92]. Nesse trabalho os pesquisadores mostraram que ânions fosfatos e carbonatos presentes em fluídos fisiológicos são capazes de deslocar moléculas de água da primeira esfera de coordenação do európio de agentes de contrastes para imagem de ressonância magnética nuclear.

Comportamento semelhante ao observado em solução foi observado para as amostras liofilizadas. Os espectros de excitação e emissão e a evolução do tempo de vida(τ) do estado excitado do európio nas amostras liofilizadas são mostradas nas Figuras 14 a 16.

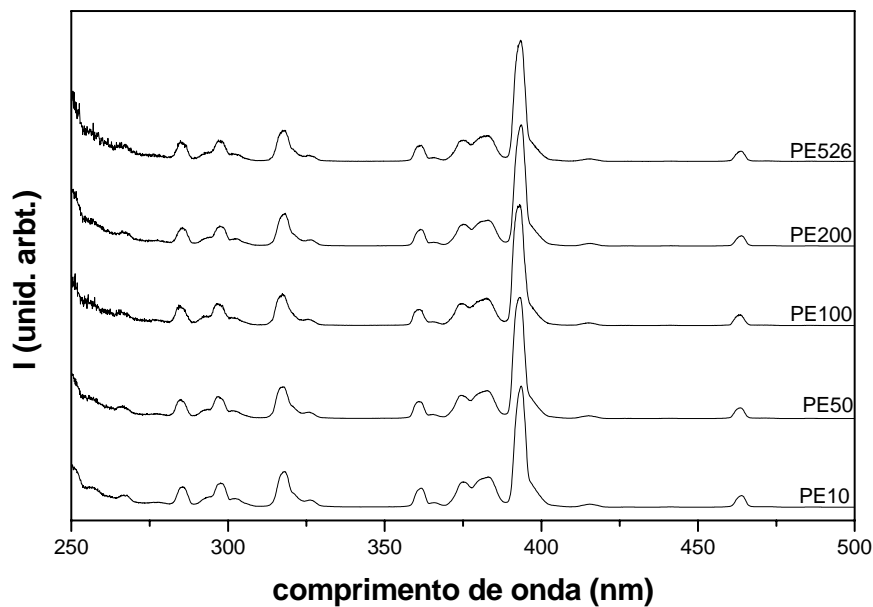


Figura 14. Espectros de excitação das amostras liofilizadas com $\text{PE} > 5$. $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$

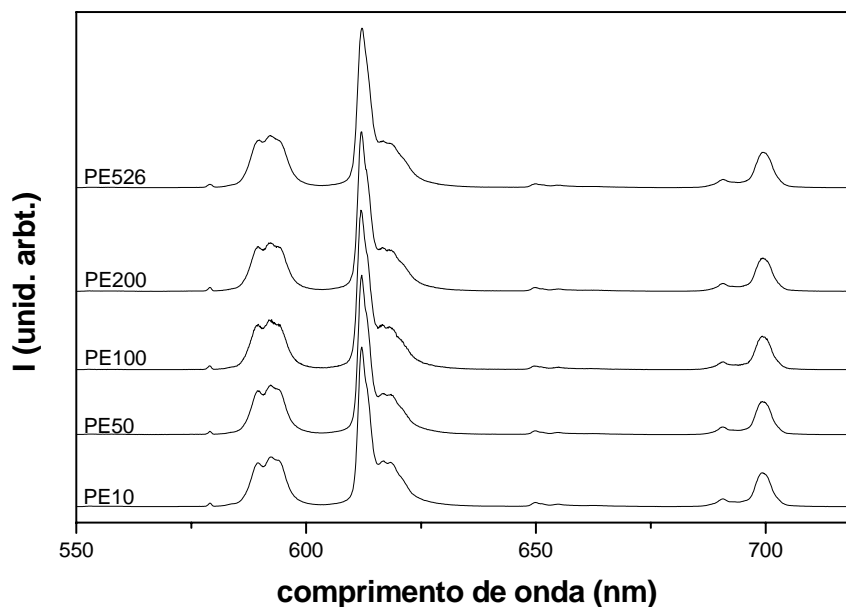


Figura 15. Espectros de emissão das amostras liofilizadas com $\text{PE} > 5$. $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

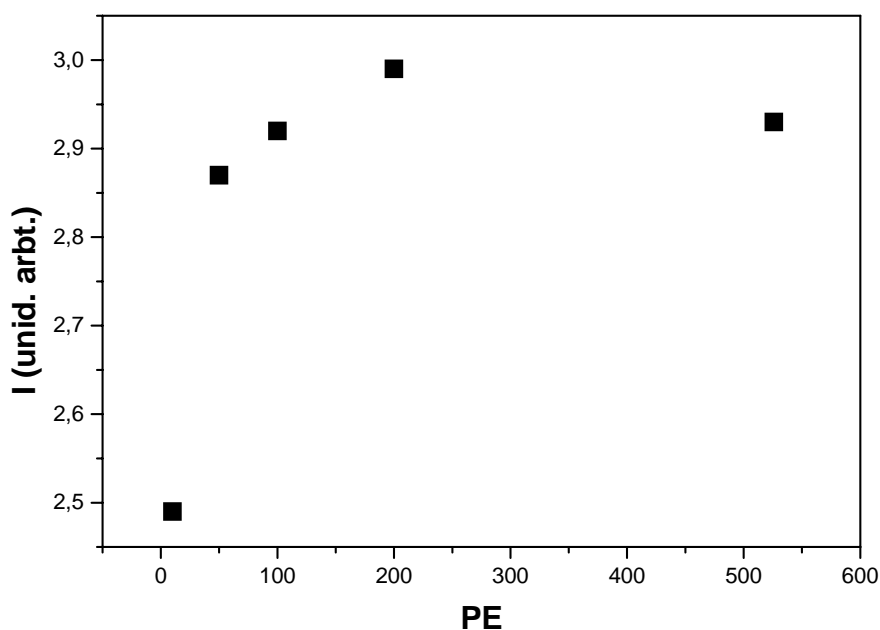


Figura 16. Evolução do tempo de vida(τ) do estado excitado(5D_0) do európio nos sistemas liofilizados com $\text{PE} > 5$. $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$

Para amostras liofilizadas observam-se praticamente os mesmos espectros de excitação e emissão. Isso mostra que o processo de liofilização não altera significativamente a estrutura ao redor do európio e apenas foi responsável pela remoção do solvente. A evolução do tempo de vida em função de PE para as amostras liofilizadas apresenta comportamento semelhante aos sistemas em solução. Os valores absolutos, porém são maiores o que serve de indicativo de que o aumento do tempo de vida deve ser devido a remoção de moléculas de água ao redor do európio

As amostras liofilizadas foram submetidas a tratamentos térmicos em diversas temperaturas. Estudou-se a influência da temperatura nos parâmetros de luminescência para os sistemas PE de 10 até 526. As amostras foram submetidas à 1 hora de tratamento térmico em três diferentes temperaturas 100, 300 e 500°C. As Figuras 17 a 19 mostram a evolução dos tempos de vida experimental(τ_{exp}), radiativo(τ_{rad}) e eficiência quântica(η) de emissão do európio dos diferentes sistemas em função da temperatura.

Os resultados mostram que os tempos de vida do estado excitado experimental(τ_{exp}) e radiativo(τ_{rad}) e a eficiência quântica(η) de emissão do európio não

são intensificados quando as amostras são submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas. Na verdade, com o tratamento térmico esses parâmetros tendem

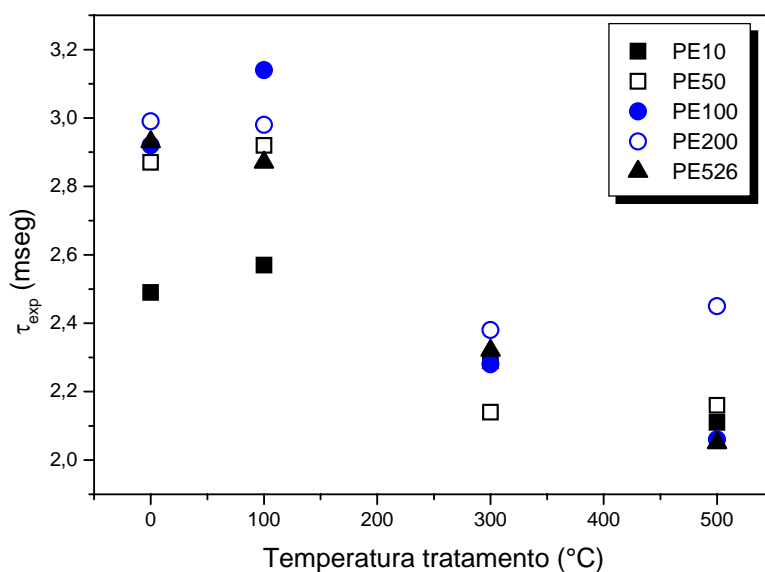


Figura 17. Evolução do tempo de vida experimental (τ_{exp}) para as amostras com diferentes PE em função da temperatura de tratamento.

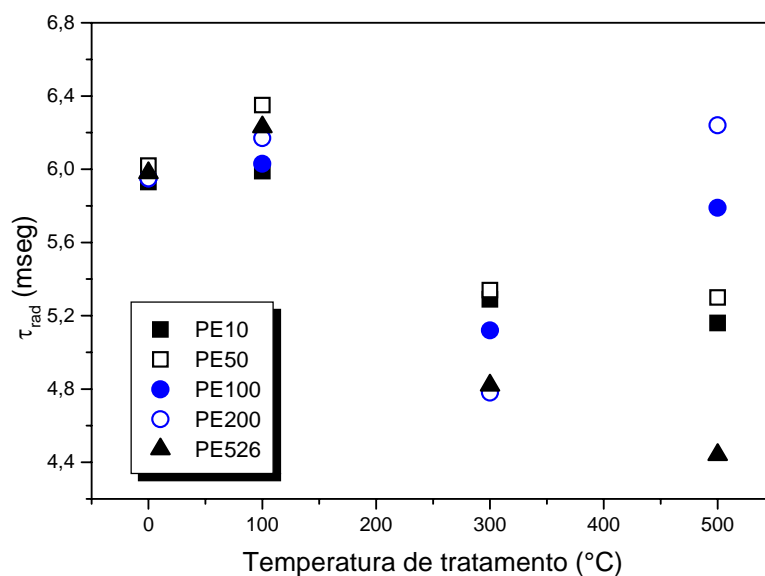


Figura 18. Evolução do tempo de vida radiativo (τ_{rad}) para as amostras com diferentes PE em função da temperatura de tratamento.

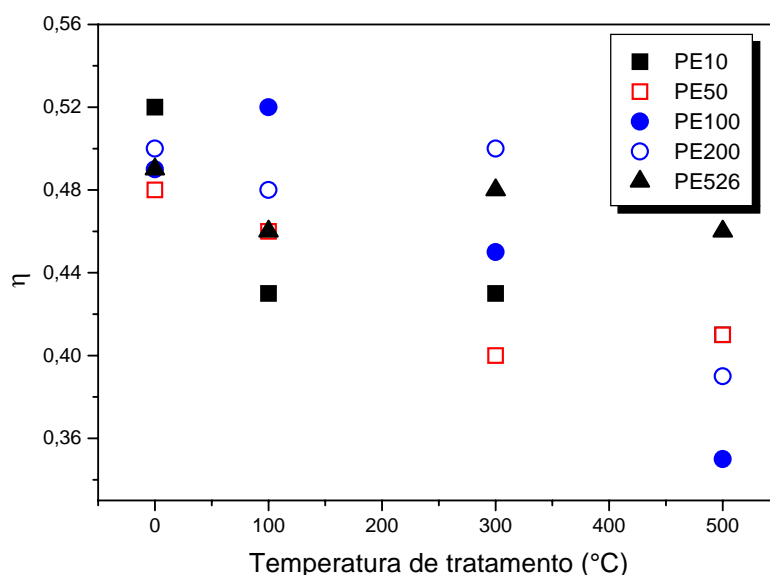


Figura 19. Evolução da eficiência quântica(η) de emissão para as amostras com diferentes PE em função da temperatura de tratamento.

a assumir valores menores comparados aos valores dos sistemas não submetidos à tratamento térmico principalmente quando tratadas à 300°C. Os valores obtidos para as amostras tratadas a 500°C não seguem nenhuma seqüência lógica sugerindo que mudanças estruturais devem estar acontecendo nos sistema em decorrência da temperatura

Do ponto de vista de luminescência os resultados sugerem que tratamentos térmicos das amostras PE não são recomendados, pois não promovem intensificação da luminescência do európio. Isto significa que, o importante nesses sistemas é a escolha de uma razão PE adequada para se conseguir o máximo de intensificação da luminescência. Esse máximo é atingido trabalhando com os sistemas a baixa temperatura e em meio aquoso ou por liofilização

2.1.2.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Após o tratamento térmico as amostras liofilizadas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. As Figuras 20 e 21 mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras PE=10 e PE=526,

respectivamente. É importante ressaltar que as amostras correspondem aos dois extremos no conjunto de composições estudadas.

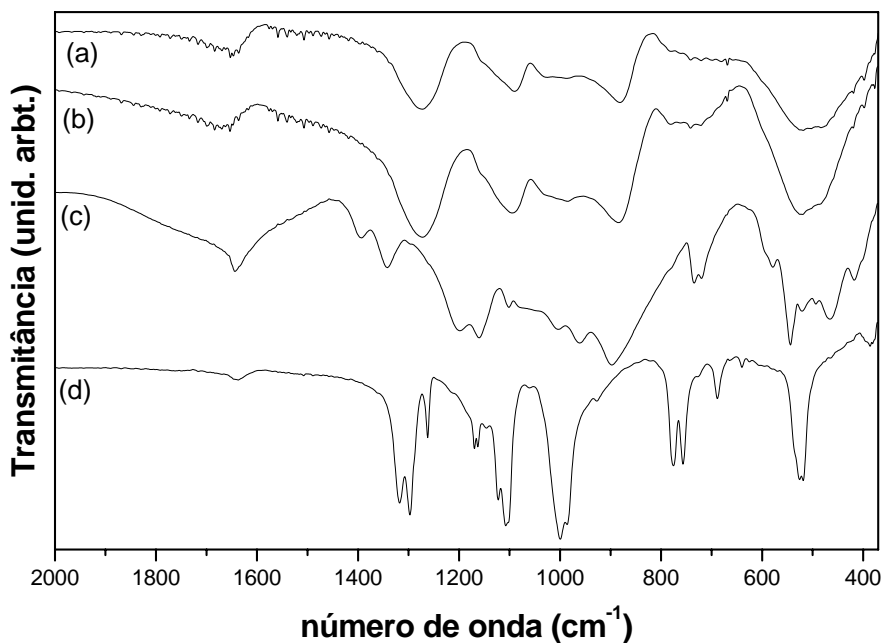


Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho para o sistema PE=10 tratado em diferentes temperaturas(a) apenas liofilizada, (b) 100°C, (c) 300°C e (d) 500°C.

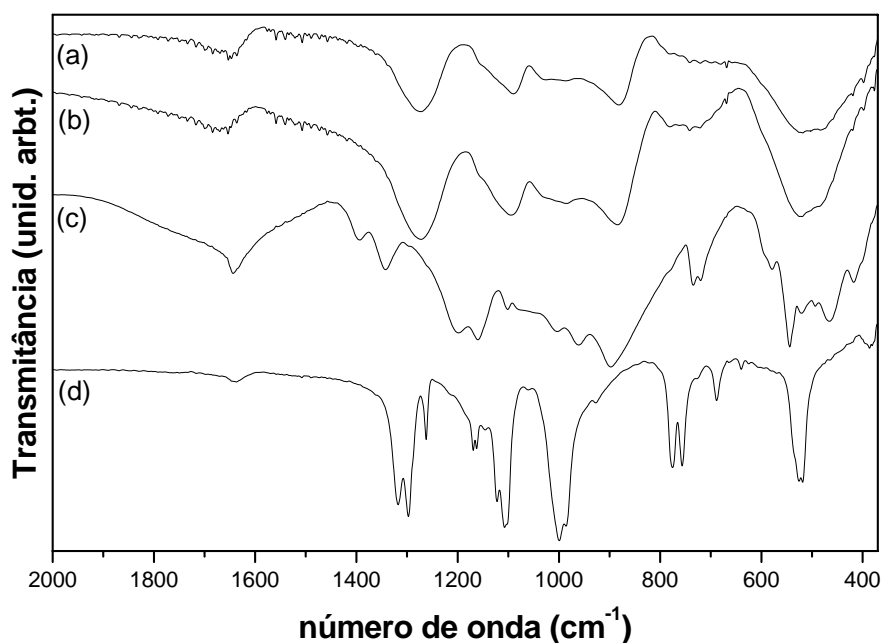


Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho para o sistema PE=526 tratado em diferentes temperaturas(a) apenas liofilizada, (b) 100°C, (c) 300°C e (d) 500°C

A análise dos espectros mostra que as amostras apenas liofilizadas e as amostras submetidas a tratamento térmico a 100°C apresentam o mesmo padrão espectral. Amostras submetidas às temperaturas de 300 e 500°C apresentam espectros diferentes entre si e diferentes em relação às amostras apenas liofilizadas. Essa evolução é a mesma observada nos resultados de luminescência.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho sugerem que a variação na luminescência de uma dada composição PE deve ser decorrente de uma mudança estrutural no sistema provavelmente uma cristalização. Os espectros (a) das Figuras 19 e 20 apresentam bandas largas que refletem a desordem estrutural dos diferentes grupos estruturais de fosfato. Estes grupos podem estar interconectados de diferentes maneiras aumentando o número de modos vibracionais permitidos e conseqüentemente tornando as bandas de absorção largas. Por se tratar de um vidro, o espectro do NaPO_3 deve apresentar esse comportamento. Amostras submetidas a tratamento térmico a 500°C apresentam espectros diferentes das amostras apenas liofilizadas. As bandas estão bem mais definidas e estreitas mostrando que a desordem estrutural não existe mais e/ou que a interconectividade entre os diferentes grupos de fosfato foi perdida. Esses espectros são consistentes com estruturas cristalinas. A Tabela 3 lista as frequências vibracionais características para alguns grupos fosfatos.

Nos espectros (a) e (b) as bandas em 1272cm^{-1} e em 1154cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às unidades $(\text{PO}_2)_{\text{as}}$ referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos oxigênio não ligados de um fósforo do meio da cadeia. A banda em 1090cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento do grupo P-O^- do término da cadeia do polifosfato é também chamada de frequência de estiramento iônico⁹³. A banda em 1028cm^{-1} é atribuída aos grupos PO_3 terminais da cadeia de fosfato. A banda em 882cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico dos modos P-O-P do meio da cadeia. Refletem a ligação entre dois tetraedros de fosfato. A posição dessa banda é fortemente influenciada pelo grau de condensação do fosfato

Originalmente essa banda deveria ocorrer em 900cm^{-1} porém, com o aumento do tamanho da cadeia de fosfato a banda tende a deslocar-se para regiões de menores frequências, o que é observado no nosso caso. As bandas na região de 722 e 783cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento simétrico dos grupos P-O-P . E finalmente a banda em torno de 521cm^{-1} é atribuída à deformação dos modos P-O no PO_4^{3-}

Tabela 3. Freqüências das vibrações características para diferentes espécies fosfato.

Grupo estrutural	Faixa de freqüência (cm^{-1})	ref
$\delta_s(\text{PO}_4^{3-})$	~560	[94]
$\nu_{as}(\text{P-O-P})$ (linear)	900	[95]
$\nu_{as}(\text{P-O-P})$ (linear)	700	[95]
$\nu_s(\text{P-O-P})$	725 e 780	[86]
$\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ espécies do meio da cadeia	~1270	[87]
$\nu_s(\text{PO}_2)^-$ espécies do meio da cadeia	~1160	[92],[88]
(PO_3) terminal	~1030	[98]
$(\text{P-O})^-$ terminal	~1100-1000	[99]
P-O-H	~2700	[100]

Quando as amostras são submetidas a um tratamento térmico a 500°C os grupos fosfatos listados na Tabela 2 continuam aparecendo nas mesmas regiões. Isso sugere que o tratamento térmico não quebra as cadeias de fosfato, o material continua sendo um polímero inorgânico. O estreitamento das bandas é indicativo de uma estrutura com uma ordem maior do que o polifosfato inicialmente e, portanto o que deve estar acontecendo é uma cristalização da matriz que se inicia por volta dos 300°C e parece atingir o ápice em 500°C .

2.2 – PREPARAÇÃO DE COACERVATOS DE POLIFOSFATO

2.2.1 – Coacervatos polifosfato x cálcio

Os coacervatos foram obtidos pela adição lenta de soluções de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à solução de polifosfato de sódio (fornecido pela Merck) 4mol/L de mesmo volume, sob agitação. Após a adição, os sistemas eram mantidos sob agitação constante por no mínimo 3 horas. Em seguida, os sistemas eram colocados em repouso por no mínimo 12 horas.

A razão molar de polifosfato de sódio(P) e cálcio(Ca), usados na preparação dos coacervatos, foi variada de 20 a 2. Por questão de simplicidade a notação PCa será usada no texto para se referir a razão molar polifosfato(P) / cálcio(Ca).

2.2.2 - Sistema polifosfato x cálcio x Eu^{3+}

O procedimento usado para preparação dos coacervatos com Eu^{3+} foi o mesmo descrito no item 2.2.1.1. A única diferença é que o Eu^{3+} foi adicionado, na forma de uma solução aquosa de cloreto de európio, à solução de polifosfato antes da adição do cloreto de cálcio. A adição de európio foi feita de maneira que a razão molar polifosfato(P) e európio(E) fosse igual a 526.

2.2.3 – Preparação dos vidros a partir dos coacervatos.

Os vidros foram preparados a partir dos coacervatos com polifosfato-cálcio e polifosfato-cálcio-európio. Ao término da coacervação, o sobrenadante era retirado e o coacervato transferido para um cadinho de platina onde a fusão era realizada à 900°C por 1 hora. Os vidros foram preparados por “*quenching*” em moldes de latão e/ou cobre. Em seguida os vidros foram submetidos a um pós-tratamento térmico a 400°C por 30 minutos. O fluxograma representativo da preparação de coacervatos e vidros está apresentado na Figura 22.

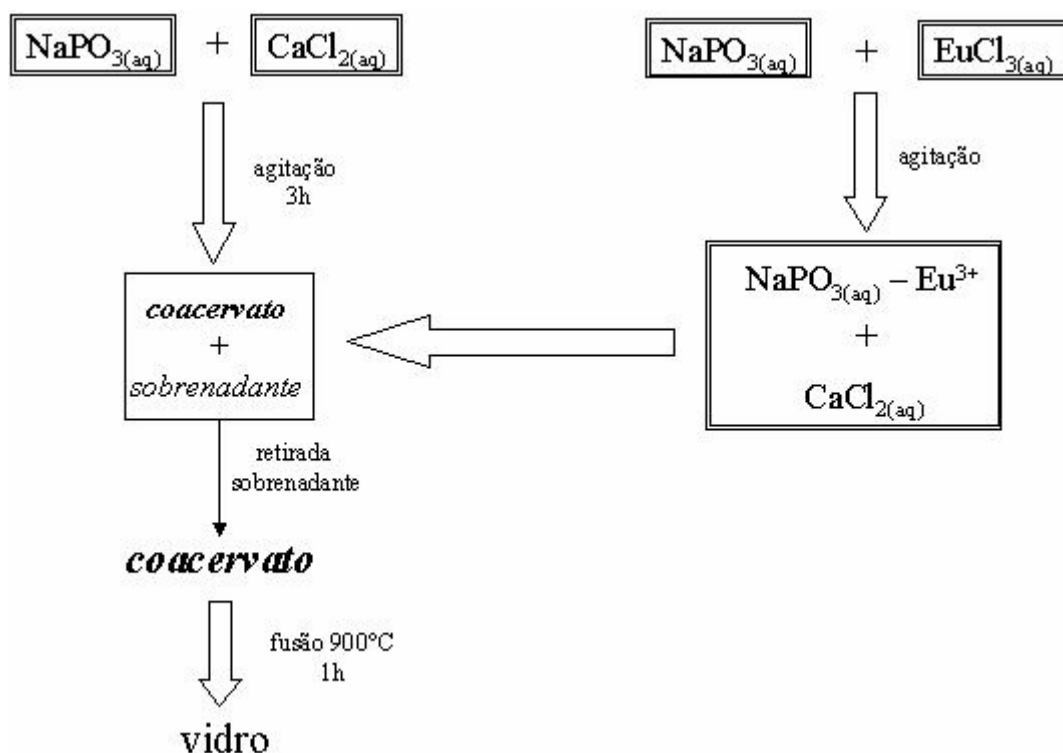


Figura 22. Fluxograma do método de preparação de coacervatos a partir do polifosfato de sódio.

2.3. – CARACTERIZAÇÃO DOS COACERVATOS E VIDROS

2.3.1 – Luminescência do Eu^{3+} e Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Os experimentos de luminescência e de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizados de acordo como descrito nos itens 2.2.1 e 2.2.2.

2.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises foram feitas num equipamento TA Instruments usando uma célula DTA 1600.

Como referência usou-se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os experimentos foram realizados em cadinhos abertos de Pt-Au em atmosfera inerte de nitrogênio. Para diminuir erros

experimentais, procurou-se controlar a granulometria das amostras, todas com tamanho $< 53\mu\text{m}$.

2.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear ^{31}P

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^{31}P) foram obtidos de algumas soluções de polifosfato e alguns sobrenadantes. Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro (Bruker, AC 2000) operando a 81,02MHz. Os espectros foram obtidos com uma largura espectral de 13889Hz, com pulso de 11 μs . Como referência usou-se H_3PO_4 85%

2.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 – Formação dos coacervatos por ^{31}P RMN

Os resultados mostram que coacervatos são formados apenas para razões PCa inferiores a 4,5. A coacervação foi primeiramente monitorada por ressonância magnética nuclear ^{31}P em solução com o intuito de observar a influência da adição de cálcio ao polifosfato. A Figura 23 apresenta um espectro de ressonância magnética nuclear ^{31}P da solução aquosa de polifosfato de sódio 4 mol/L. A partir do espectro de ^{31}P RMN é possível estimar o tamanho médio das cadeias de polifosfato pela razão das áreas dos picos referentes às espécies Q^2/Q [101]. A notação Q^n é usada para designar o número de oxigênios utilizados em ponte por um tetraedro de fosfato.. Esse número é expresso por “n” na notação. A Figura 24 ilustra as formas Q^n de fosfatos de acordo com o “n”. A ressonância magnética nuclear é uma ferramenta poderosa para estudar os tipos de espécies de fosfatos presentes em solução.

As espécies Q^1 apresentam deslocamentos químicos em torno de -10 ppm e as espécies Q^2 apresentam deslocamentos químicos em torno de -21 ppm. Esses deslocamentos químicos são influenciados pelo pH da solução. Essa dependência parece ser maior para os grupos terminais do que para os grupos do meio da cadeia já que os grupos terminais possuem dois oxigênios que podem ser protonados ou não dependendo do pH. Além disso, o deslocamento químico é influenciado pelo tipo de contra íon do anion polifosfato[102].

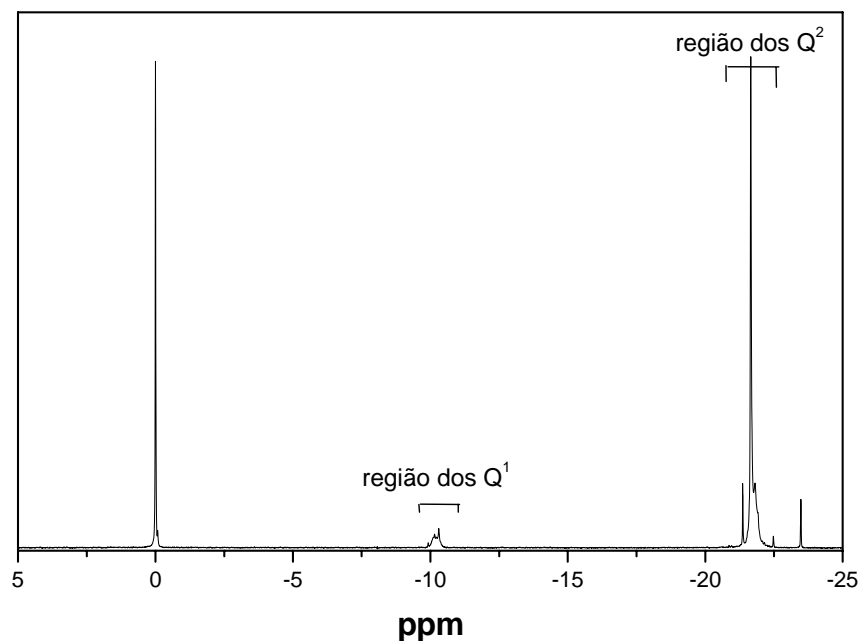


Figura 23. Espectro de ^{31}P RMN da solução aquosa NaPO_3 4mol/L

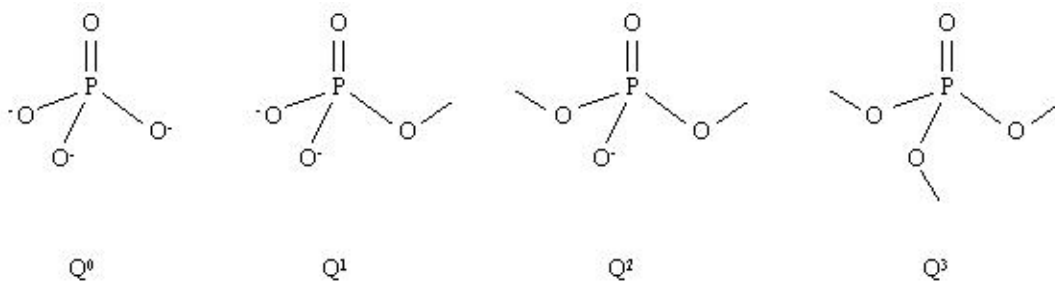


Figura 24. Tipos de espécies fosfato segundo a notação Q^n

O estudo por ^{31}P RMN se deu pela adição de solução de cloreto de cálcio à solução de polifosfato de sódio numa razão menor ao valor necessário para formação do coacervato, em seguida o espectro foi obtido e o tamanho médio das cadeias de polifosfato estimado. Escolheu-se também dois pontos onde o coacervato era formado nesses pontos os espectros foram obtidos do sobrenadante. A Figura 25 mostra a evolução dos espectros em função da razão PCa.

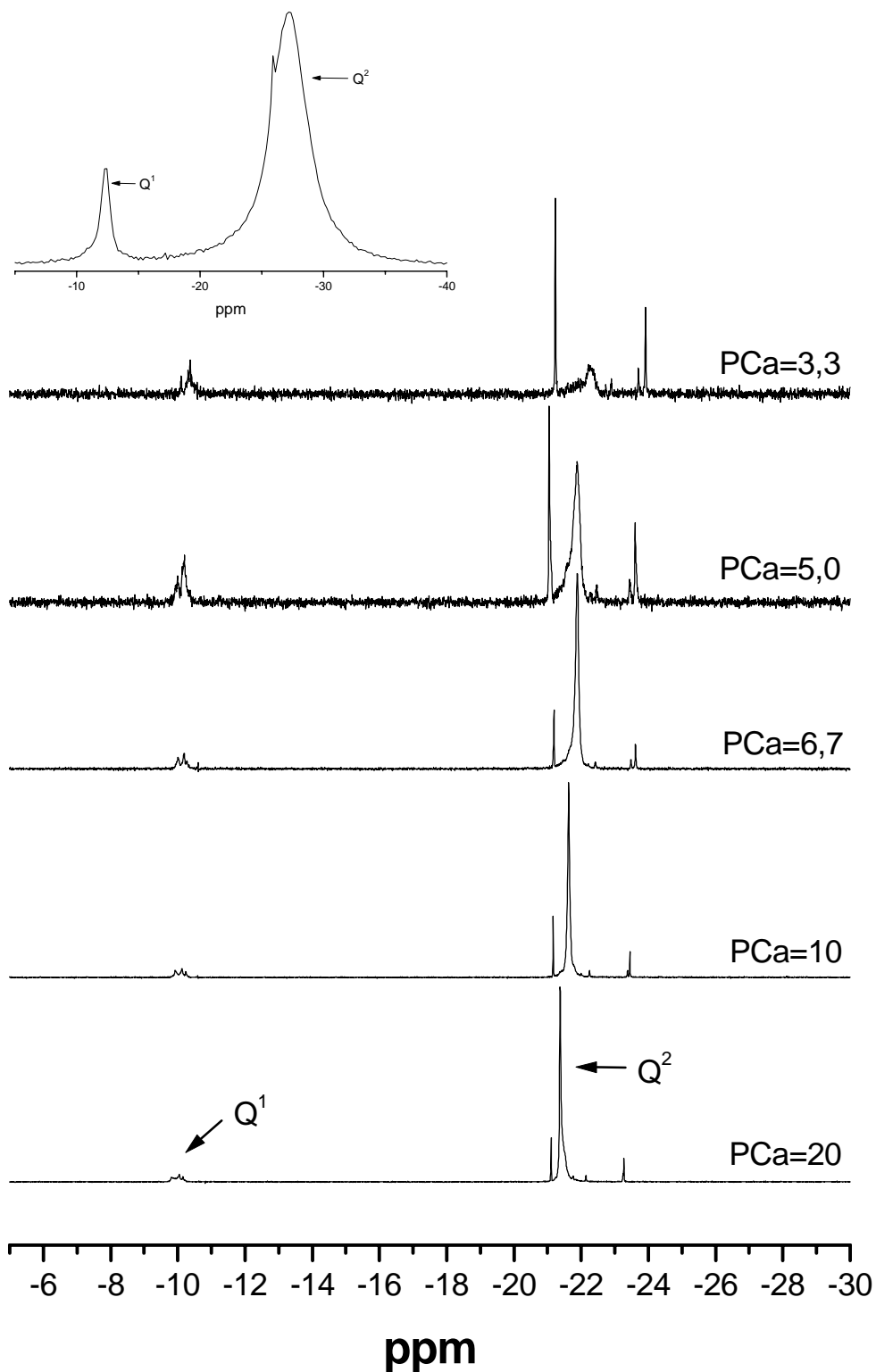


Figura 25. Evolução dos picos referentes aos Q^2 e Q^1 nos espectros de ^{31}P RMN em função de PCa.

As amostras PCa 30, 10 e 6,7 apresentam o mesmo comportamento. A adição de cálcio não causa mudanças na estrutura do polifosfato como pode ser visto por ^{31}P RMN. O deslocamento observado para o pico referente a estruturas Q^2 evidencia a interação do cálcio com esses grupos. Nessas três amostras não observou-se a formação de coacervatos. Quando a razão PCa é igual ou inferior a 5 observa-se a formação do coacervato e portanto os espectros apresentados na Figura 25 referem-se ao sobrenadante. Observa-se que a intensidade relativa e absoluta do pico atribuído às espécies Q^2 diminui em relação ao pico atribuído às espécies Q^1 . Isso pode ser visto também pelo aumento da relação sinal-ruído. A intensidade do pico de uma determinada espécie é proporcional a concentração desta espécie. No caso das amostras PCa 5 e 3,3, os espectros foram obtidos do sobrenadante. A diminuição da intensidade do pico das espécies Q^2 sugere que o coacervato é constituído preferencialmente pelas espécies mais polimerizadas enquanto as espécies de cadeia menor permanecem no sobrenadante. O gráfico em destaque, na Figura 25, mostra o espectro do coacervato com os picos referentes às espécies Q^1 e Q^2 , característico de um fosfato polimérico, e vê-se que no coacervato encontram-se as espécies mais polimerizadas. O resultado indica também que o polifosfato de sódio usado para a preparação é um polímero com espécies de fosfato de diferentes tamanhos, as espécies maiores são as principais formadoras dos coacervatos e as espécies menos condensadas permanecem no sobrenadante. Este aspecto é interessante quando se deseja, por exemplo, utilizar o coacervato como precursor na preparação de um vidro. O cálculo do tamanho médio das cadeias de polifosfato realizado para todas as composições PCa concordam com as conclusões obtidas pela análise direta dos espectros. A Figura 26 apresenta os valores calculados para as diferentes razões PCa.

Os resultados mostram que o tamanho médio das cadeias de polifosfato é de 23 unidades de fósforo. A Figura 26 mostra que a adição de cálcio não acarreta variações no tamanho médio das cadeias de polifosfato e o valor do tamanho das cadeias continua sendo de 23 unidades de fósforo. Os pontos referentes a PCa 5 e 3,3 apresentam valores menores comparado as outras amostras. Esses valores são menores porque os espectros foram obtidos do sobrenadante. Isso reforça a hipótese de que os coacervatos são constituídos preferencialmente pelas espécies fosfatos de cadeias maiores.

Os resultados de ^{31}P RMN são importantes no entendimento de fenômeno da coacervação. A integridade das cadeias de polifosfato frente a adição de cálcio indica que o processo de coacervação ocorre por um interação não destrutiva entre polifosfato

e cálcio. Além disso, o deslocamento observado para o pico referente a grupos do tipo Q^2 evidencia a interação dos íons Ca^{2+} preferencialmente com esses grupos.

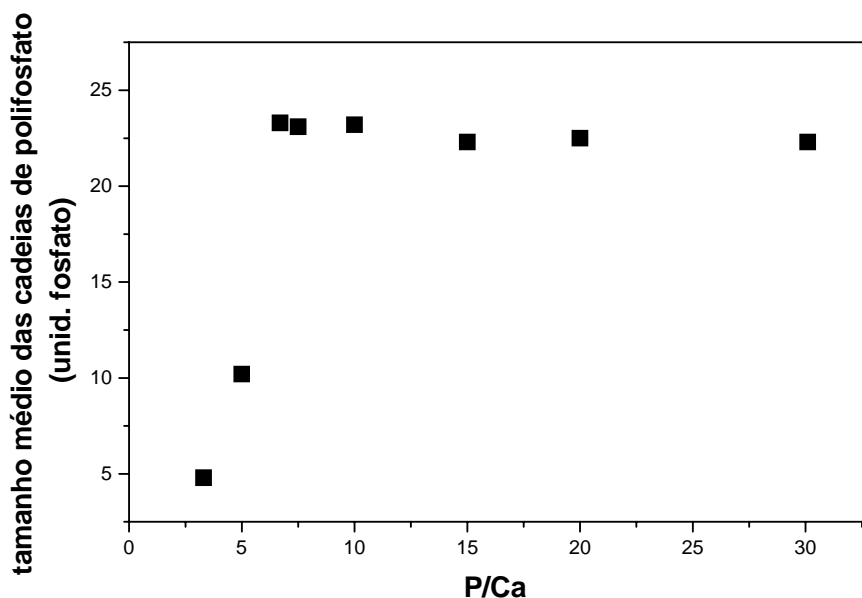


Figura 26. Evolução do tamanho médio das cadeias de polifosfato em função de P/Ca.

2.4.2 – Caracterização dos coacervatos e vidros por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Antes da obtenção dos espectros vibracionais na região do infravermelho os coacervatos foram deixados em dessecador para eliminação da água. As Figuras 27 e 28 mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho para coacervatos e vidros em diferentes P/Ca.

Os espectros vibracionais dos coacervatos apresentam duas bandas em torno de 1600cm^{-1} e 3500cm^{-1} , atribuídas aos modos de deformação e estiramento da água absorvida[97]. Mesmo após um período de secagem no dessecador os coacervatos ainda apresentam água em sua estrutura. A não ocorrência desses modos vibracionais nos espectros dos vidros mostra que a quantidade de água nos vidros é menor comparada aos coacervatos. Fato que era esperado, já que os vidros foram preparados pela fusão dos coacervatos a 900°C . Os espectros vibracionais dos coacervatos e vidros apresentam o mesmo comportamento do espectro para as amostras liofilizadas submetidas ao tratamento térmico a 100°C e para as amostras apenas liofilizadas.

Atenção para as bandas referentes aos fósforos Q^2 que estão marcadas com um asterisco. As atribuições de cada uma delas já foram feitas e estão listadas na Tabela 3.

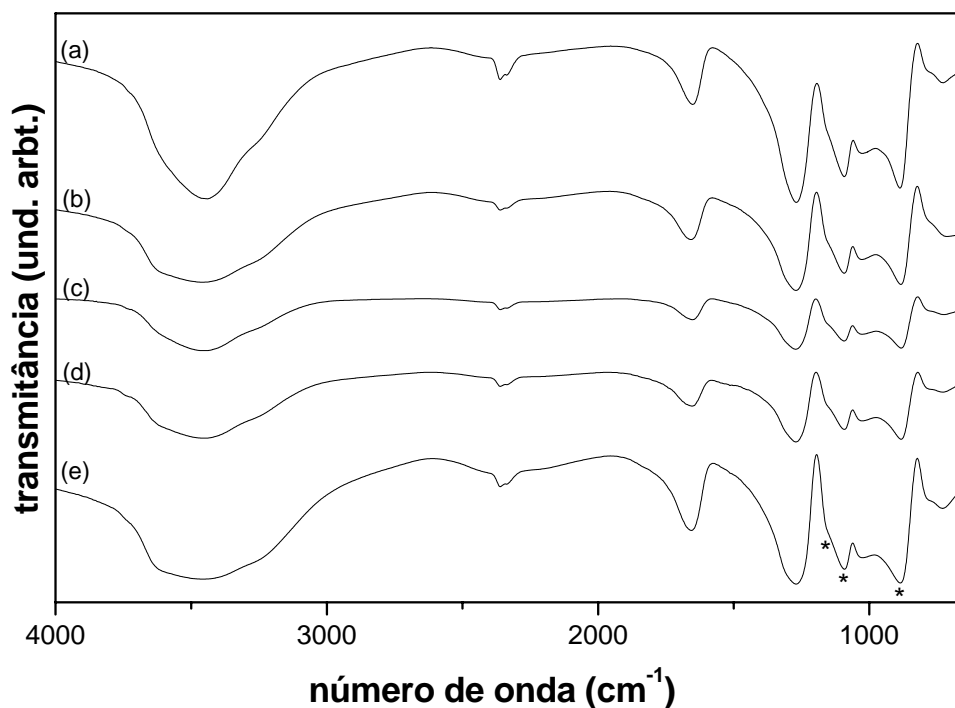


Figura 27. Espectros vibracionais dos coacervatos preparados com diferentes razões PCa: (a) PCa=2; (b) PCa=3; (c) PCa=3,5; (d) PCa=4,0 e (e) PCa=4,5.

Os espectros nas diferentes razões PCa tanto para as amostras dos coacervatos como para as amostras dos vidros apresentam o mesmo padrão, indicando que as espécies Q^2 não estão sofrendo nenhum tipo de quebra com a adição de cálcio. Esses dados concordam com os resultados da ressonância magnética nuclear ^{31}P .

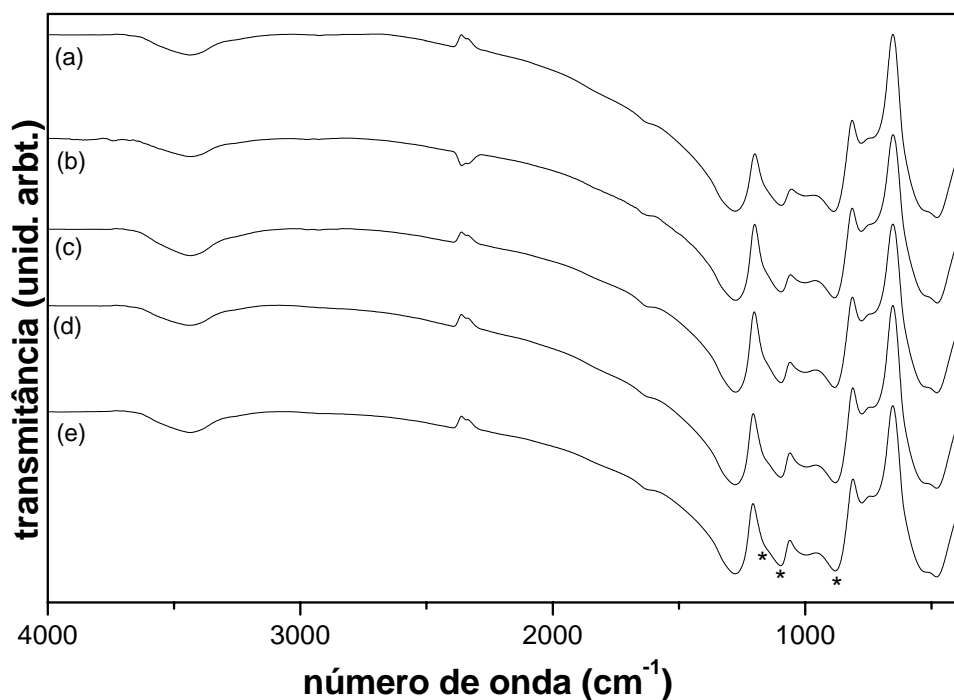


Figura 28. Espectros vibracionais dos vidros preparados com diferentes razões PCa: (a) PCa=2; (b) PCa=3; (c) PCa=3,5; (d) PCa=4,0 e (e) PCa=4,5.

2.4.3 – *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

A Figura 29 apresenta as curvas de análise térmica diferencial para as vidros preparados via coacervação nas diferentes razões PCa. As temperaturas características dos vidros preparados via coacervação estão listadas na Tabela 4.

Os dados da Tabela 3 mostram que a temperatura de cristalização (T_c) desloca-se para valores maiores de temperatura com o aumento da concentração de cálcio. Essa tendência também é observada para a temperatura de transição vítrea (T_g). O parâmetro de estabilidade vítrea, definido como $T_c - T_g$, onde T_c corresponde à temperatura de início da cristalização, tende a decrescer com a diminuição da concentração de cálcio sugerindo que os vidros preparados com maior concentração de cálcio são mais estáveis.

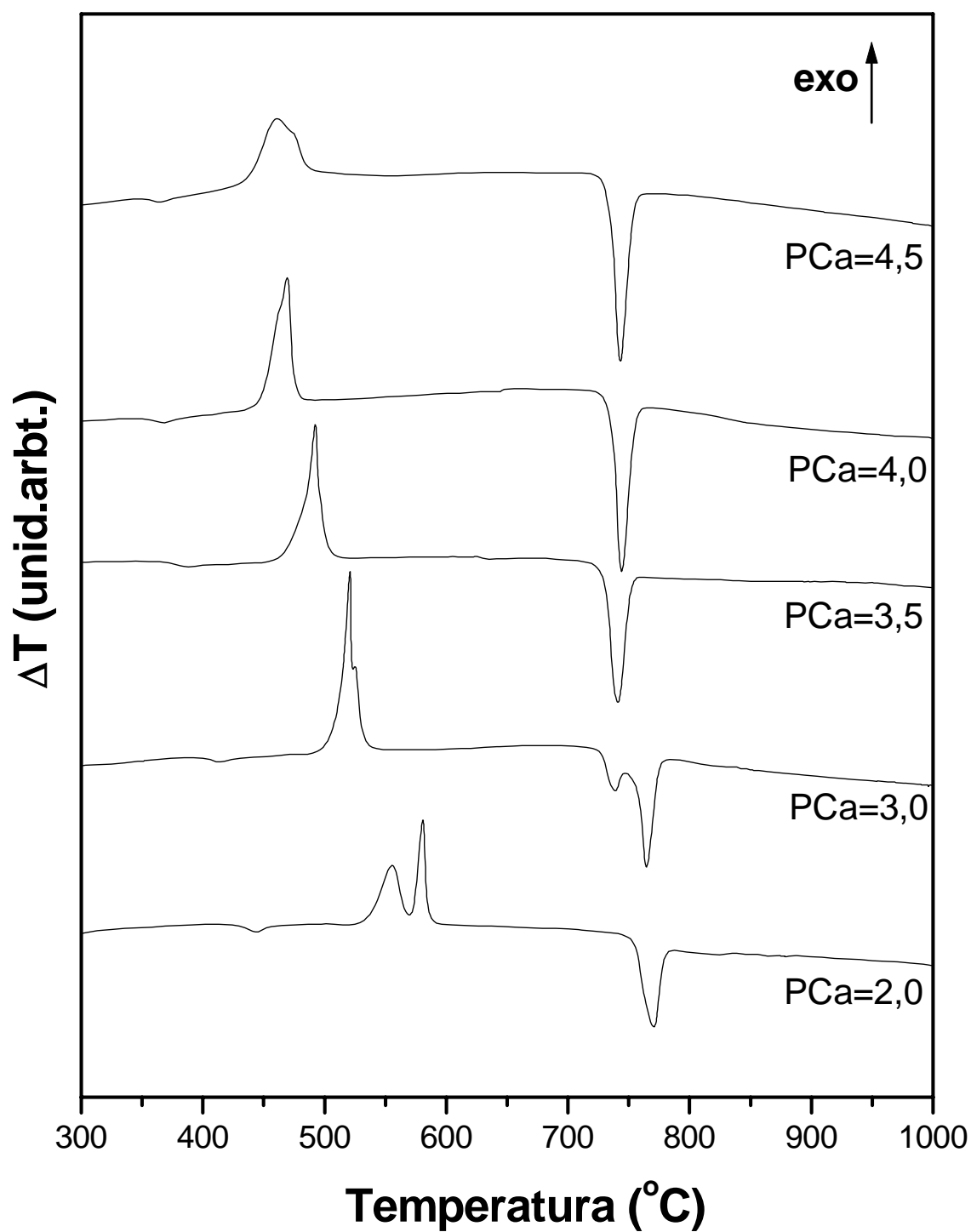


Figura 29. Análise Térmica Diferencial para os vidros preparados em diferentes PCa.

Tabela 4. Temperaturas características dos vidros preparados a partir dos coacervatos com PCa de 4,5 até 2.

Amostra	Temperaturas características dos vidros preparados a partir dos coacervatos ($^{\circ}\text{C}$)				
	PCa	T_g	T_c	T_f	$T_c - T_g$
2,0	429	536	756	107	
3,0	398	507	728	109	
3,5	370	474	732	104	
4,0	353	449	737	96	
4,5	354	439	735	85	

2.4.4 – *Luminescência do Eu^{3+}*

A luminescência do Eu^{3+} foi usada como sonda para acompanhar o processo de coacervação. A razão PCa foi variada de 20 até 2. A concentração de Eu^{3+} em todos os sistemas foi mantida constante obedecendo a razão PE=526.

Tempo de vida do estado excitado(τ) e a eficiência quântica de emissão(η) do Eu^{3+} foram medidos em quatro regiões: (I) sol, onde não há formação de coacervato PCa > 5, (II) sobrenadante, (III) coacervato e (IV) vidro.

As Figuras 30 e 31 mostram a evolução do tempo de vida do estado excitado(τ) e a eficiência quântica de emissão(η) do Eu^{3+} nas regiões (I), (II) e (III). Em ambos os casos o tempo de vida e a eficiência diminuem com o aumento da razão PCa.

O tempo de vida do estado excitado(τ) e eficiência quântica de emissão(η) diminuem com o aumento da concentração de cálcio. Isso sugere que há uma competição entre os íons Eu^{3+} e Ca^{2+} pelos sítios de coordenação no polifosfato, com o aumento da concentração de cálcio o número de sítios no polifosfato diminui e a proteção que as moléculas de polifosfato exerciam no európio deixa de ser eficiente favorecendo a interação do európio com água e conseqüentemente favorecendo supressão da luminescência pelos modos vibracionais OH. Da mesma forma que foi feito no estudo da interação polifosfato- Eu^{3+} a evolução do tempo de vida com a

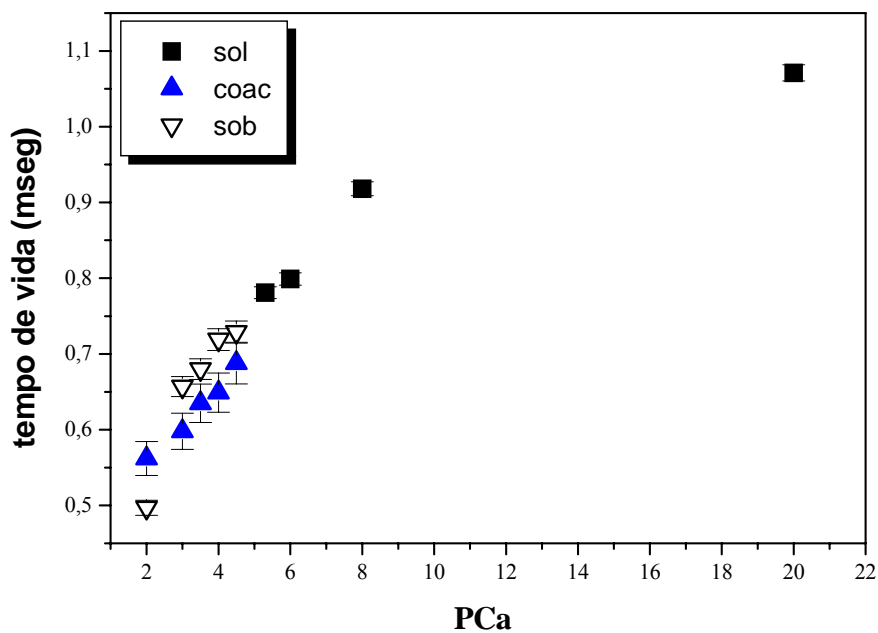


Figura 30. Evolução do tempo de vida(τ) do Eu^{3+} em três regiões de estudo: (■) sol, (▽) sobrenadante e (▲) coacervato.

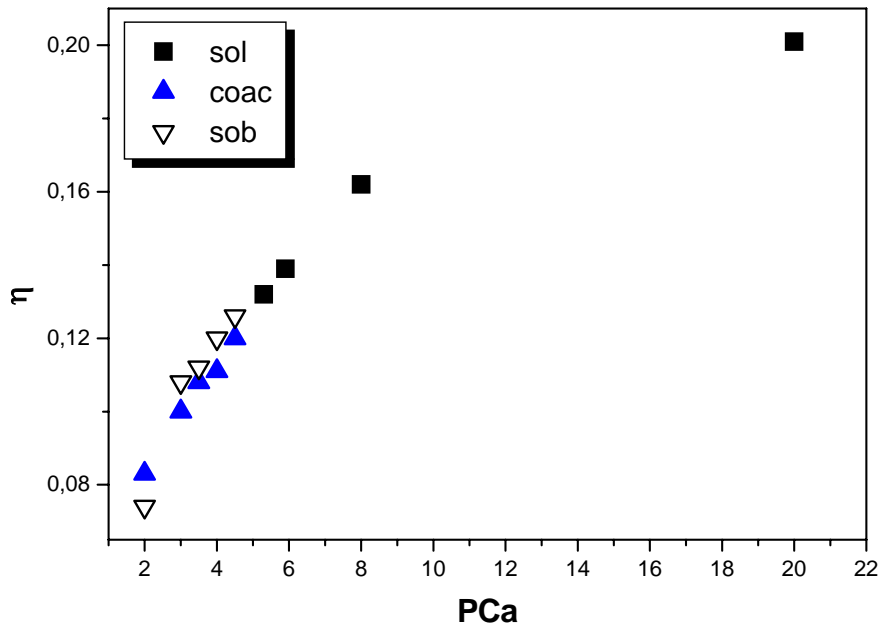


Figura 31. Evolução eficiência quântica(η) de emissão do Eu^{3+} em três regiões de estudo: (■) sol, (▽) sobrenadante e (▲) coacervato.

concentração de Ca^{2+} apresenta uma evolução que sugere uma função de comportamento sigmóide.

Uma função semelhante pode ser ajustada aos resultados experimentais:

$$\tau = \frac{\tau_1 - \tau_2}{1 + e^{\frac{PCa - PCa_0}{PCa_c}}} + \tau_2$$

onde $\tau_1=0,3$ e $\tau_2=1,15$ ms. O ajuste é mostrado na Figura 32 e os resultados para PCa_0 e PCa_c são 6,2 e 5,8 respectivamente. Da mesma forma que no caso da interação polifosfato- Eu^{3+} podemos tentativamente interpretar o resultado para PCa_c como uma concentração crítica para a qual o número de átomos de oxigênio terminais de grupos Q^2 satisfazem o número de coordenação dos íons Ca^{2+} . De maneira bastante interessante este número concorda com o número de coordenação encontrado para os íons Ca^{2+} em vidros fosfato[5] ($NC=7$). E ainda, esta concentração é aproximadamente aquela onde é observado o fenômeno de coacervação. Evidentemente são necessárias mais medidas experimentais para se confirmar este fato mas os resultado apresentados aqui

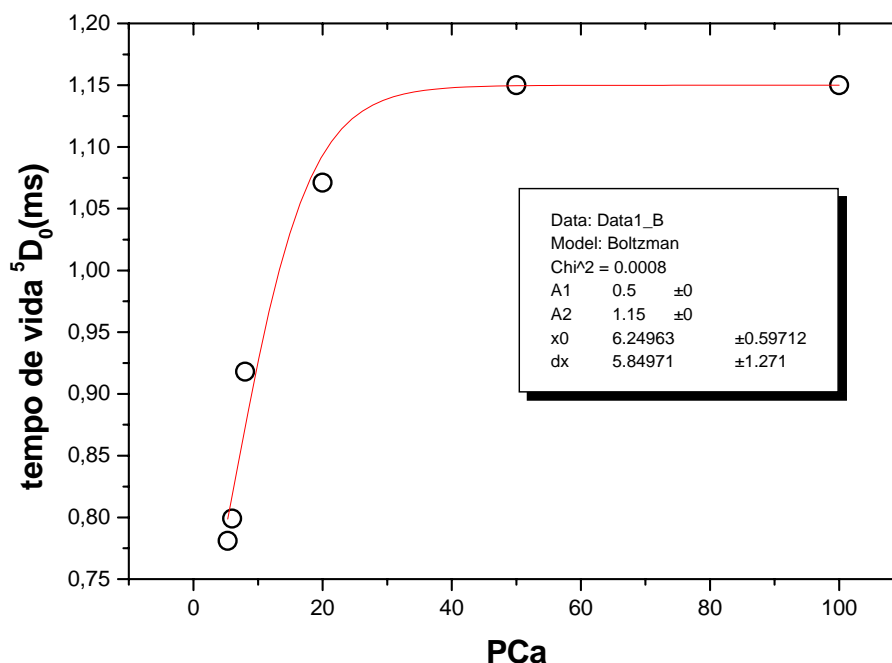


Figura 32. Evolução do tempo de vida 5D_0 em função da razão PE para a região I. A curva representa o ajuste dos pontos experimentais pela equação (I).

sugerem que o Eu^{3+} pode ser bastante sensível ao processo de coacervação. Os resultados sugerem ainda que a coacervação está ligada ao preenchimento pelos íons do eletrólito dos sítios disponíveis nas cadeias de polifosfato e que satisfazem os números de coordenação requeridos pelo íons metálico. Neste sentido pode-se especular ainda que os íons Ca^{2+} apresentam $\text{NC}=6$ e que os íons Eu^{3+} apresentam $\text{NC}=11$.

O tempo de vida(τ) e da eficiência quântica de emissão(η) do Eu^{3+} nos vidros, Figuras 33 e 34, respectivamente, aumentam com ao aumento da razão PCa, esse comportamento também foi observado para os coacervatos.

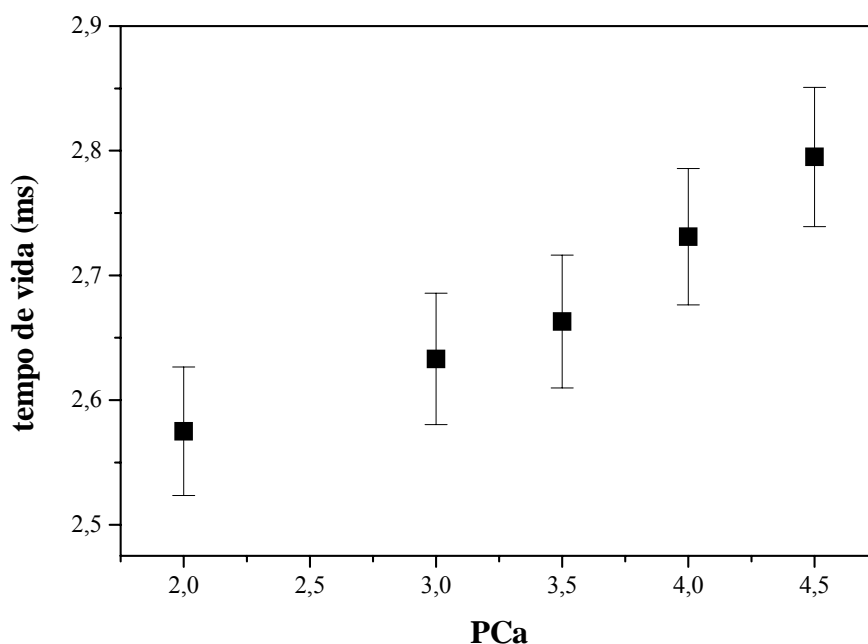


Figura 33. Evolução do tempo de vida do estado excitado do Eu^{3+} nos vidros preparados via coacervação.

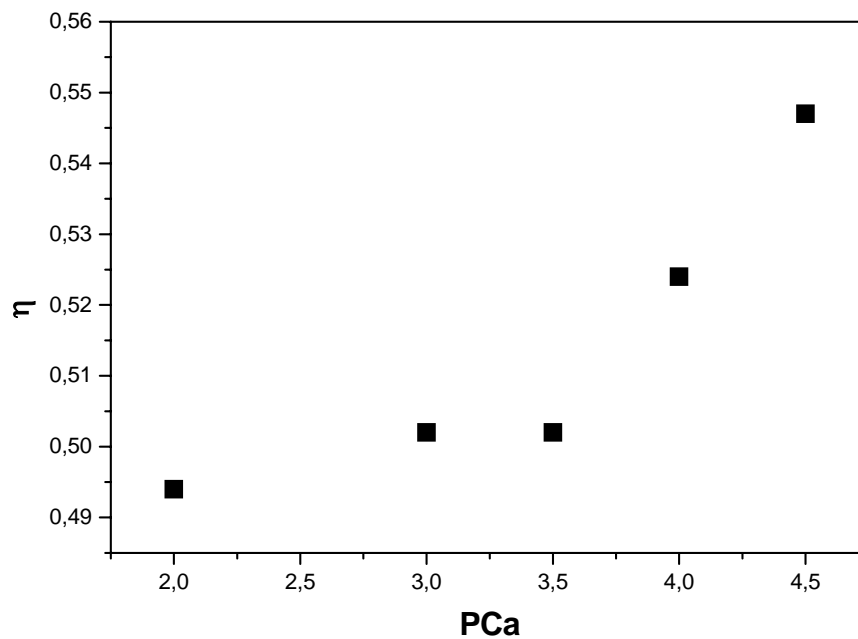


Figura 34. Evolução da eficiência quântica de emissão do Eu^{3+} nos vidros preparados via coacervação.



CAPÍTULO 3

3 – INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CdS NOS COACERVATOS E ESTABILIZAÇÃO DE TUNGSTATOS EM SOLUÇÃO.

3.1 – Preparação de coacervatos com CdS.

O polifosfato de sódio encontra aplicações em diferentes áreas conforme mencionado na Introdução desta tese, que estão associadas com suas propriedades coordenantes e de estabilização de suspensões. Nestas aplicações soluções bastante diluídas são em geral empregadas. Neste trabalho de tese, alguns resultados preliminares de estabilização de compostos sólidos serão apresentados envolvendo o sulfeto de cádmio CdS e o óxido de tungstênio WO₃.

A metodologia empregada para incorporação de partículas foi adaptada do processo convencional de preparação de coacervatos descrito no item 2.4.1. A primeira etapa foi avaliar a melhor composição PCa dos coacervatos para incorporação das partículas de CdS. Após a preparação do coacervatos, seguindo o método convencional, o sobrenadante foi retirado do sistema e o CdS, na forma de pó, adicionado sobre o coacervato. Em seguida 10 mL de água foram adicionados ao sistema sob agitação até obtenção do coacervato com o CdS homogeneamente distribuído. O fluxograma da Figura 35 detalha a metodologia empregada para preparação dos coacervatos. Foram preparados coacervatos com diferentes concentrações de CdS variando de 0,2; 0,5 e 1% (percentagem molar) em relação à quantidade inicial de polifosfato.

3.2 – Caracterização dos coacervatos com CdS

3.2.1. – Espalhamento Raman

Os experimentos foram realizados para amostras sólidas num espectrômetro de FT-Raman da Bruker modelo RFS 100/S do Departamento de Química da Universidade de Aveiro – Portugal.

3.2.2. – Ressonância Magnética Nuclear ^{31}P

Espectros dos coacervatos *in natura* antes e depois da adição de CdS foram obtidos num espectrômetro da Varian INOVA de 300MHz e campo de 7,04T.

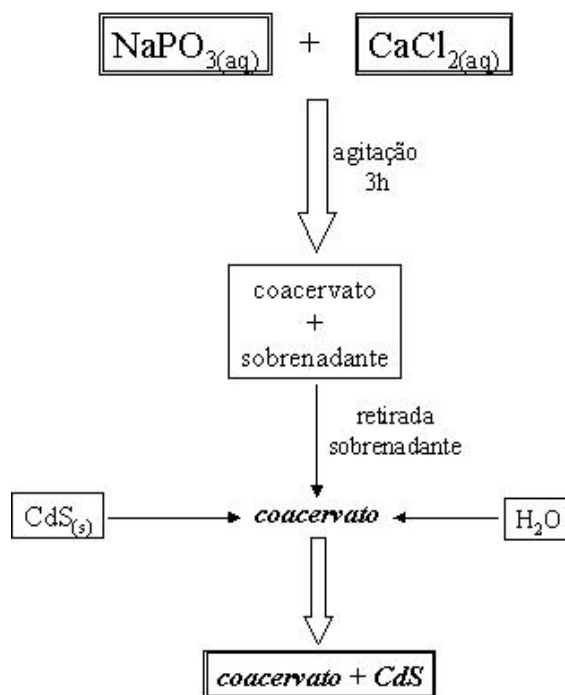


Figura 35. Fluxograma do preparo dos coacervatos com CdS

3.2.3. – Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Espectros de absorção foram obtidos para os coacervatos com CdS nas diferentes concentrações e nas soluções aquosas de polifosfato de sódio com CdS. Para as amostras em solução usou-se uma cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico. Os espectros dos coacervatos foram obtidos colocando o coacervato entre duas placas de quartzo.

Os experimentos foram realizados no espectrômetro Cary modelo 500.

3.2.4 – *Luminescência*

Os espectros de emissão foram obtidos usando um espectrofluorímetro SPEX-fluorog modelo F212I, com lâmpada de xenônio de 450W. Para as medidas de tempo de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} usou-se o módulo fosforímetro SPEX 1934D, lâmpada de Xe pulsada(5J/pulso e $3\mu\text{s}$ largura).

As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1cm de caminho para realização dos experimentos.

3.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. *Coacervatos com CdS*

Os resultados mostraram que a incorporação de CdS aos coacervatos é possível. Os coacervatos mais adequados para incorporação são aqueles preparados com razões PCa igual a 2 e 3. Em todos os exemplos observou-se a formação de coacervatos coloridos. Um comportamento extremamente interessante foi que a cor desses coacervatos variou em função da quantidade de CdS adicionado. A cor tende a ficar mais intensa para amostra com maior concentração de CdS. A variação da cor em função da quantidade de material está relacionada à diferenças no tamanho das partículas que deve estar na ordem de nanômetros. Esse comportamento é conhecido como efeito de confinamento quântico. Esse efeito é importante pois as propriedades dos semicondutores mudam devido ao confinamento espacial de elétrons e buracos quando as dimensões do sólido tornam-se cada vez menores. Dois efeitos de confinamento quântico são bem conhecidos: o deslocamento do início da absorção para região do azul do espectro e a transição, de bandas de energia para níveis discretos de energia. Espectros de absorção na região do UV-Vis, mostrados na Figura 36, sugerem que os coacervatos com diferentes concentrações de CdS apresentam efeito de confinamento quântico.

O início da absorção é deslocado para a região de menor energia com a diminuição da concentração de CdS. O início da absorção ocorre em 542nm(2,3eV) para a amostra com 0,2% de CdS, 573nm(2,2eV) para a amostra com 0,5% de CdS e 597nm(2,1eV) para a amostra com 1% de CdS. As amostras apresentaram coloração diferente em função da concentração de CdS. Essas características são peculiares de

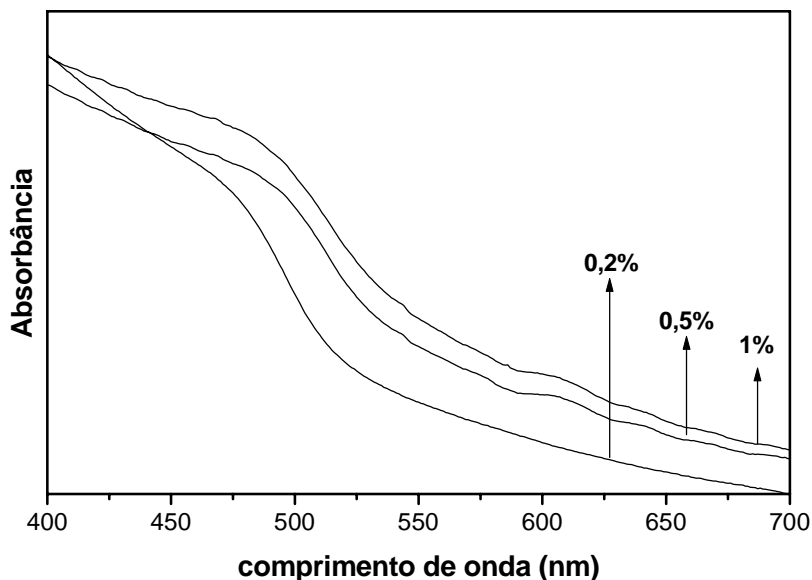


Figura 36. Espectros de absorção para amostras de coacervatos com concentração de CdS de 0,2; 0,5 e 1%

efeito de confinamento quântico. A Figura 37 mostra uma foto de duas amostras de coacervatos com concentrações de CdS igual a 0,5 e 1%. A incorporação de partículas de CdS em coacervatos torna esses sistemas matrizes extremamente interessantes no controle e estabilização de partículas. Contudo, nada indica que os coacervatos não possam ser matrizes hospedeiras de outras partículas insolúveis em água.



Figura 37. Coacervatos com 0,5(esquerda) e 1%(direita) de CdS preparados a partir de uma razão PCa igual a 2.

Para avaliar essa possibilidade coacervatos foram preparados com razão PCa igual a 2 e ao invés de CdS adicionou-se WO_3 , Er_2O_3 e rodamina. Em todos os três sistemas o coacervato adquiriu a cor dos compostos adicionados: verde(WO_3), róseo(Er_2O_3) e violeta(rodamina). A Figura 38 mostra a foto das amostras. Esses resultados reforçam a idéia de que os coacervatos podem ser usados como matrizes para dispersão,

estabilização e controle do tamanho de partículas. Em parceria com o Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química de Araraquara, pesquisadores da Universidade Federal de Juiz de Fora- MG mostraram ser possível incorporar compostos orgânicos aos coacervatos[103]. Nesse trabalho os pesquisadores incorporaram moléculas de croconato à coacervatos de polifosfato de manganês seguindo a nova metodologia proposta nessa tese.



Figura 38. Coacervatos com WO_3 , Er_2O_3 e rodamina preparados a partir de uma razão PCa igual a 2.

3.3.2 – *Raman*

Com a finalidade de estudar que tipo de interação existe entre o polifosfato e o CdS espectros de espalhamento Raman foram obtidos para coacervatos com 0,2; 0,5 e 1 % de CdS. Esses espectros são comparados com o espectro do polifosfato de sódio (sal de Graham) e estão mostrados na Figura 39.

Os picos em torno de 684cm^{-1} e 1160cm^{-1} são, respectivamente, atribuídos aos modos de estiramento simétrico dos grupos (P-O-P) e (PO_2) de fósforos do meio da cadeia. Os mesmos deslocamentos foram observados por Martin para o $NaPO_3$ vítreo, o material que é usado na preparação dos coacervatos[104]. Os picos dos modos (P-O-P) e (PO_2) ocorrem na mesma posição nos três coacervatos, porém apresentam um deslocamento para maiores valores de energia ($\Delta\sigma \sim 16\text{cm}^{-1}$) para o grupo (PO_2)⁻¹ e menores valores de energia ($\Delta\sigma \sim 50\text{cm}^{-1}$) para o grupo (P-O-P) comparado ao polifosfato. O aparecimento desses picos é usado como primeira indicação de uma estrutura polimerizada de fosfatos. A largura do pico no sinal Raman pode ser associada com o grau de desordem que pode ser decorrente de mudanças nas distribuições dos comprimentos e ângulos de ligação P-O nas espécies Q^2 , por exemplo[5].

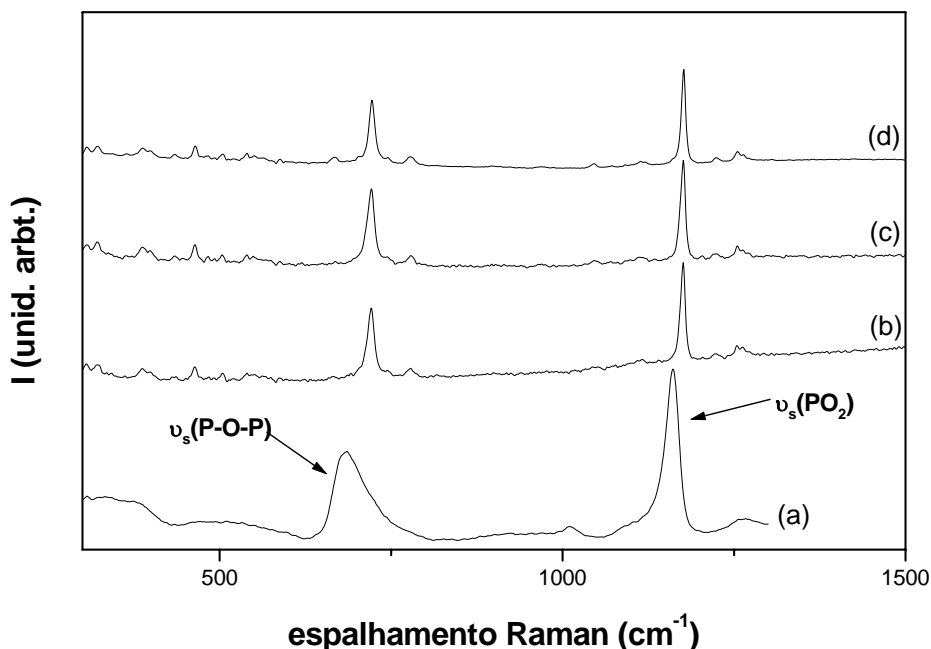


Figura 39. Espalhamento Raman do polifosfato e coacervatos com diferentes concentrações de CdS. (a) NaPO₃, (b) 0,2%, (c) 0,5% e (d) 1,0%

O polifosfato de sódio (NaPO₃), por se tratar de um polímero, apresenta uma larga distribuição de espécies de fosfato com diferentes tamanhos. Apesar dos resultados mostrarem que os coacervatos são constituídos preferencialmente por fosfatos de cadeia maior (discutido no capítulo 2) cadeias de menor tamanho também se fazem presentes como mostrado pelos resultados de ³¹P RMN.

Quando água é adicionada ao sistema para promover a incorporação de CdS ao coacervato, espécies de fosfato de tamanho menor podem estar sendo deslocadas em detrimento da entrada no coacervato das partículas de CdS. Isso resultaria numa distribuição mais estreita das espécies de fosfato em relação ao tamanho e conseqüentemente diminuição na largura do sinal Raman. Segundo essa hipótese, a dispersão de partículas de CdS no coacervato ocorre de maneira que a estrutura das cadeias maiores de polifosfato não é destruída

3.3.3 - ³¹P RMN

Espectros de ³¹P RMN foram obtidos para verificar o que acontece com as espécies Q¹ e Q² antes e depois da adição de CdS. A influência da concentração de CdS também foi avaliada. Os espectros da Figura 40 apresentam deslocamentos químicos

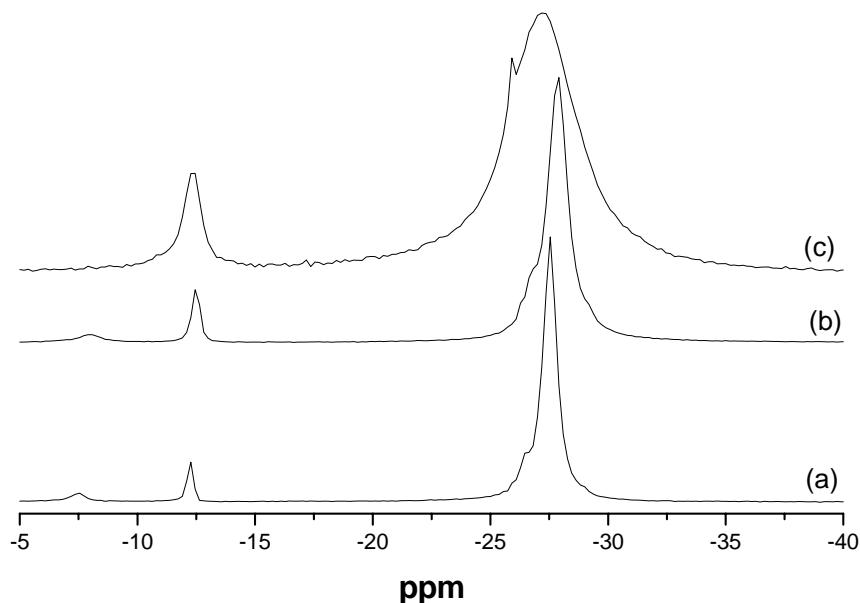


Figura 40. Espectros MAS ^{31}P RMN de coacervatos em diferentes composições: (a) PCa=3 c/ CdS, (b) PCa=2 c/ CdS e (c) PCa=3 sem adição de CdS.

consistentes com espécies Q^2 (-27ppm) e Q^1 (-12ppm). O estreitamento da largura do sinal de RMN é indicativo de que a distribuição do tamanho das cadeias de polifosfato não é mais larga. Isso é consistente com os resultados observados no Raman.

Os resultados de MAS ^{31}P RMN e Raman são concordantes e sugerem fortemente que a estrutura em forma de cadeias do polifosfato é mantida

3.3.4 – Estabilização de tungstatos em solução e interação com Eu^{3+}

Tungstatos foram preparados pela dissolução do WO_3 em solução aquosa em pH alcalino. Após a dissolução o sistema polifosfato-Eu foi adicionado ao tungstato solubilizado e o pH ajustado com $\text{HCl}_{(\text{dil})}$ até o pH original da solução de polifosfato, no caso entre 4 e 5. A solução resultante era límpida e transparente. Todo o procedimento foi repetido sendo que o ajuste do pH foi realizado somente no tungstato solubilizado. Polifosfato não foi adicionado. Quando o pH atingiu o valor de 4-5 um precipitado branco foi formado. Essa primeira observação sugere que a solução de polifosfato de sódio pode ser usada para estabilizar tungstatos.

A interação do tungstato com o európio foi avaliada comparando a luminescência nos dois sistemas: i) polifosfato-Eu³⁺ e ii) polifosfato-Eu³⁺-tungstato. A Figura 35 apresenta os espectros de emissão do Eu³⁺ nos dois sistemas.

Uma análise imediata dos espectros da Figura 41 sugere que o Eu³⁺ está “enxergando” dois ambientes diferentes. O valor da razão relativa entre as áreas das transições (⁵D₀→⁷F₂)/(⁵D₀→⁷F₁) do európio é diferente nos dois sistemas. Para o sistema polifosfato-Eu³⁺ o valor dessa razão é de 2,3 e no caso do sistema polifosfato-Eu³⁺-tungstato o valor é de 1,7.

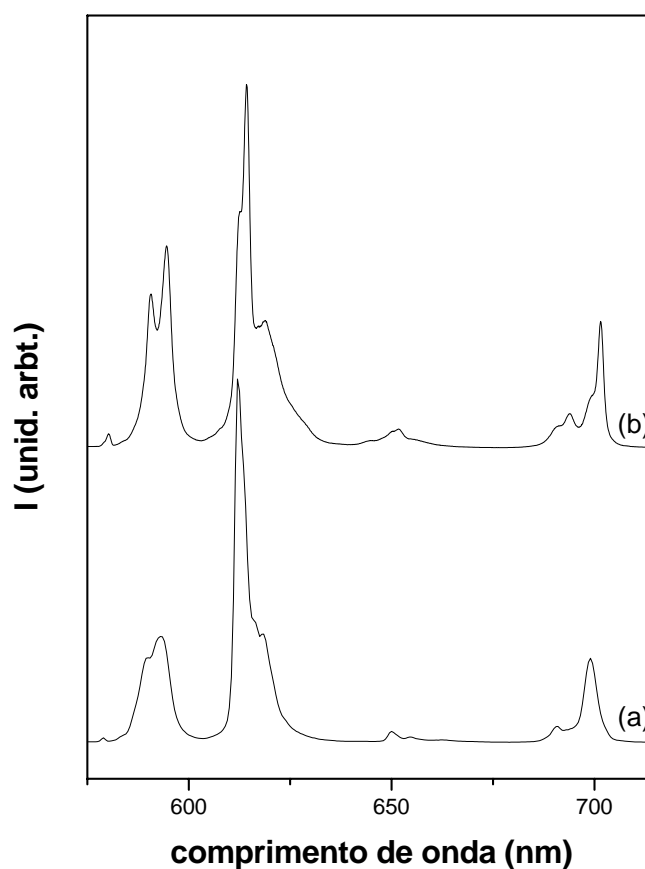



Figura 41. Espectros de emissão do Eu³⁺ nos sistemas: (a) polifosfato e (b) polifosfato-tungstato. $\lambda_{exc}=394nm$

As áreas relativas entre as transições ⁵D₀→⁷F₂ e ⁵D₀→⁷F₁ é usado como parâmetro para avaliar a simetria que o európio de encontra. Quanto maior esse valor menor é a simetria do sítio ocupado pelo európio. O tempo de vida do estado excitado(τ) mostrou valores diferentes para os dois sistemas. No sistema polifosfato-Eu³⁺ o valor do tempo foi 1,15ms e no sistema polifosfato-Eu³⁺-tungstato o valor foi de 1,55ms. A eficiência quântica de emissão do európio foi calculada e os valores foram de 22% para o sistema

PE e 26% para o sistema com tungstato. A estabilização de tungstos em solução mostrou ser possível pelo polifosfato de sódio. Uma breve análise da luminescência do európio nos sistemas com e sem tungstato sugere que a luminescência do Eu^{3+} é intensificada na presença de tungstos. Como já atentado no início da discussão, estes estudos apesar de preliminares, mostram-se bastante promissores no que diz respeito a estabilização de tungstos com Eu^{3+} em solução.



CAPÍTULO 4

4. COMPÓSITOS FOSFOSILICATOS COM Eu^{3+}

4.1. – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Compósitos fosfosilicatos foram preparados pela mistura de soluções de polifosfato- Eu^{3+} (PE=50) com *solução* aquosa de um gel a base de sílica. O gel foi preparado de acordo com a metodologia descrita na literatura[105]. A mistura das soluções foi realizada de maneira que três amostras com diferentes razões molares Si(gel)/P(polifosfato- Eu^{3+}) fossem obtidas. Por questão de simplicidade a notação SiP será usada para designar o valor da razão molar entre o gel e o polifosfato. As razões SiP escolhidas foram 0,5; 1 e 2. Após a mistura os sistemas foram mantidos sob agitação por alguns minutos para um a melhor homogeneização. Após a homogeneização os sistemas foram deixados em repouso para secagem a temperatura ambiente.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 – Luminescência

Todos os experimentos foram realizados no Departamento de Física da Universidade de Aveiro – Portugal. num espectómetro Jobin Yvon-Spex (HR 460) acoplado a um fotomultiplicador R928 Hamamatsu. A fonte de excitação é uma lâmpada de arco de Xe (150 W) associada a um monocromador Jobin Yvon-Spex (TRIAX 180).

Os espectros foram obtidos a 14 e 300K. A temperatura de 14K é obtida usando um criostato de ciclo fechado refrigerado a hélio, APD Cryogenics-HC2. Os tempos de vida foram obtidos num fosforímetro SPEX 1934C, lâmpada pulsada de xenônio(5mJ/pulso, 3 μ s de largura de banda), controlados por um *Datamate* SPEX DMIB.

4.2.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr usando um espectrômetro FT-IR da Brucker modelo IFS – 55.

4.2.3 – *Raman*

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos de amostras sólidas usando um espectrômetro FT-Raman da Bruker modelo RFS 100/S.

4.2.4 – *Ressonância Magnética Nuclear* ^{29}Si , ^{13}C e ^{31}P

Espectros de ressonância magnética foram obtidos para amostras sólidas usando um espectrômetro Bruker modelo MSL-400P de 400MHz e campo de 9,4T. As condições experimentais usadas estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros experimentais para aquisição dos experimentos MAS-RMN

núcleo	frequência (MHz)	MAS (KHz)	Referência
^{29}Si	79	5	TMS
^{13}C	161	14	TMS
^{31}P	100	7	H_3PO_4 85%

4.3 - *RESULTADOS E DISCUSSÃO*

4.3.1 – *Luminescência* Eu^{3+}

A proteção que as moléculas de polifosfato exercem contra a água nas vizinhanças do Eu^{3+} em solução mostrou-se ser bastante interessante como detalhado no capítulo 2. Um dos grandes problemas da preparação de filmes finos para utilização como guia de onda é a supressão da luminescência que os íons lantanídeos sofrem na presença de água. Apesar da luminescência incomum do sistema polifosfato: Eu^{3+} em água, não foi possível obter um filme a partir dessa solução. Os coacervatos também não mostraram ser adequados para obtenção de filmes. Não havia aderência ao substrato de vidro e nem transparência do material depositado. A alternativa para corrigir esse problema de deposição e transparência foi utilizar a tecnologia sol-gel para obtenção de um híbrido polifosfato-siloxano que mantivesse as propriedades luminescentes do sistema polifosfato: Eu^{3+} .

Testes iniciais foram realizados com o tetraetoxisilano (TEOS) e 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (GPTS) pela mistura desses alcóxidos ao sistema polifosfato: Eu^{3+} . Em ambos os casos não foi possível preparar um sol estável, observou-se uma separação de fase atribuída à presença de álcool. Provavelmente essa separação de fase ocorre por um processo de coacervação, já que como detalhado na introdução dessa tese a coacervação também é promovida pela adição de álcool. A alternativa encontrada para solucionar o problema foi preparar um híbrido polifosfato-siloxano que fosse estável em solução e para isso usamos o 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) (Figura 35)

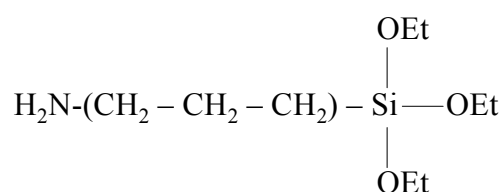


Figura 42. Estrutura do 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES)

As misturas, gel + polifosfato- Eu^{3+} , foram possíveis nas três razões SiP propostas. As misturas apresentaram-se transparentes e límpidas.

Espectros de excitação e emissão para as amostras SiP são mostrados nas Figuras 43 e 44.

Todas as amostras SiP apresentam espectros de excitação e emissão diferentes do polifosfato- Eu^{3+} (PE). A amostra SiP=0,5 parece ser o ponto de transição entre o PE e os híbridos SiP. De acordo com os espectros, o európio parece experimentar três diferentes ambientes: um no sistema PE, o segundo na amostra SiP=0,5 e o terceiro que é comum às amostras SiP=1 e 2. Contudo, esta diferença entre os espectros não parece ser devido a mudanças bruscas de estruturas.

Espectros de emissão a baixa temperatura foram obtidos para as amostras com SiP=0,5 e 1 e estão mostrados na Figura 45. O gráfico em destaque mostrado na Figura 45 corresponde à região de transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Os estados excitado ($^5\text{D}_0$) e fundamental ($^7\text{F}_0$) envolvidos nessa transição são não degenerados e portanto, em princípio, somente uma única transição pode ser observada para cada ambiente de Eu^{3+} . Analisando o gráfico em destaque, vê-se que a banda referente a essa transição não sofre desdobramento, consistente com um único sítio de coordenação para o Eu^{3+} , mas

variando a razão SiP observa-se um deslocamento da banda para regiões de menor energia. Esse deslocamento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é usado na literatura para a determinação de parâmetros de covalência ou os nefelauxéticos[106].

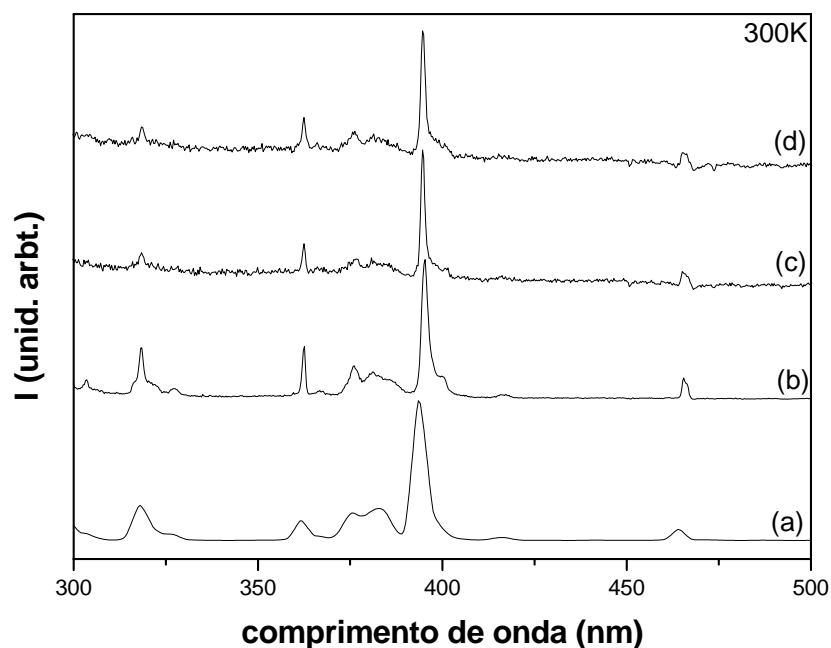


Figura 43. Espectros de excitação do Eu^{3+} em diferentes sistemas (a) PE=50, (b) SiP=0,5, (c) SiP=1,0 e (d) SiP=2,0. $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$.

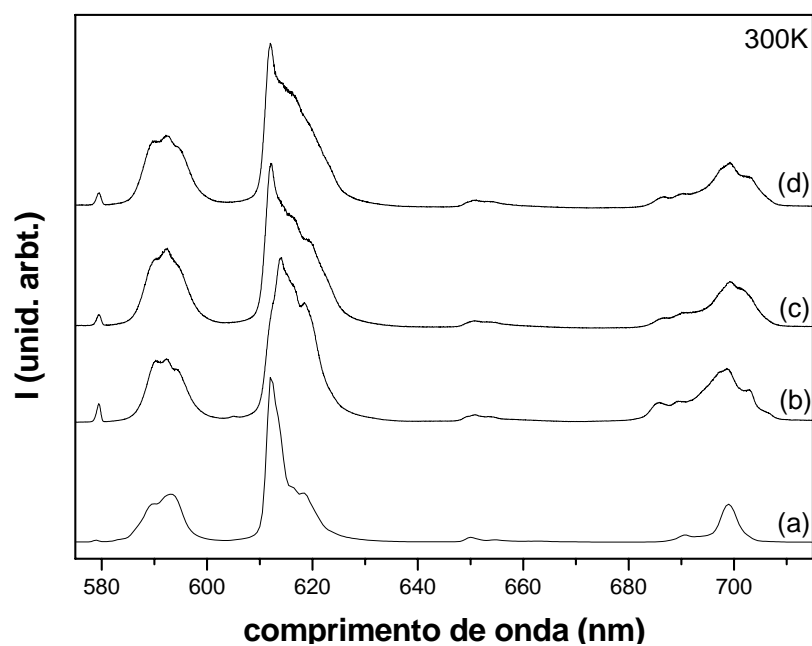


Figura 44. Espectros de emissão do Eu^{3+} em diferentes sistemas (a) PE=50, (b) SiP=0,5, (c) SiP=1,0, (d) SiP=2,0. $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$.

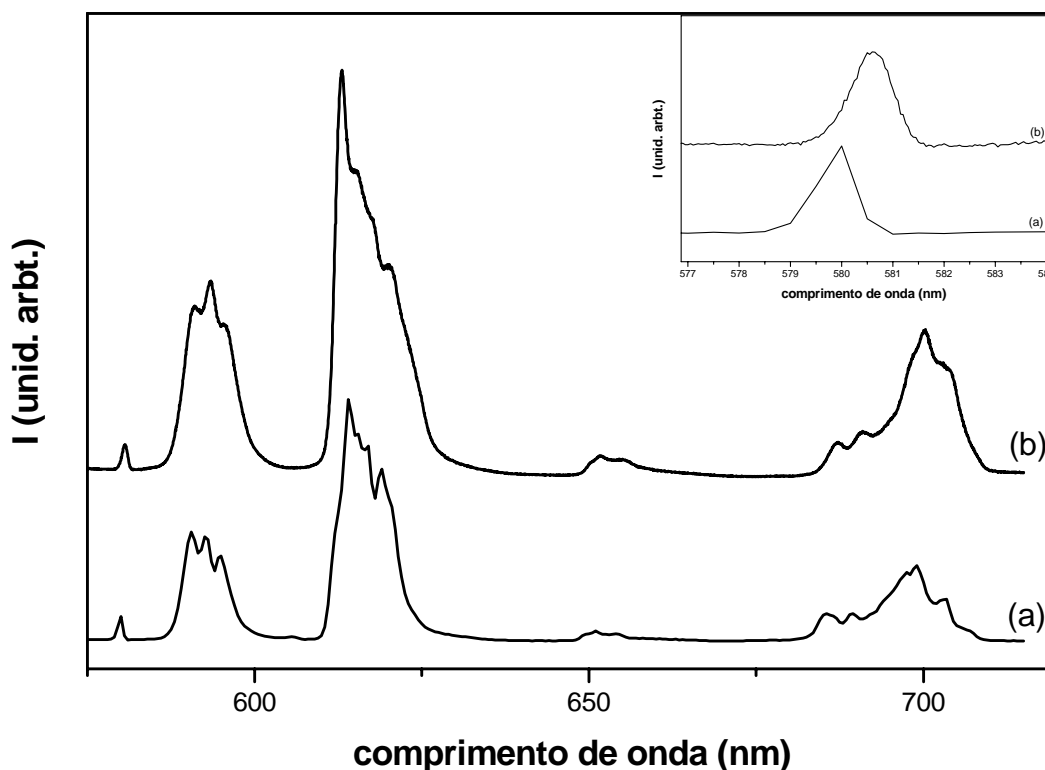


Figura 45. Espectros de emissão do Eu^{3+} a baixa temperatura (14K) nos sistemas (a) SiP=0,5 e (b) SiP=1,0 $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$.

Entende-se por efeito nefelauxético a expansão da nuvem eletrônica devido a coordenação dos ligante. A diferença de energia entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ diminui em relação ao íon gasoso livre em função da mudança de ligantes coordenados ao európio. Portanto a semelhança dos espectros apresentados sugerem que o sítio de coordenação do Eu^{3+} não sofre alterações muito significativas. Entretanto o deslocamento observado para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sugere um grau de covalência crescente na medida que a concentração relativa do siloxano modificado aumenta.

O tempo de vida (τ) do estado excitado do európio foi obtido para todas as amostras SiP e comparado com o sistema PE=50. Os valores estão listados na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação entre o tempo de vida (τ) do estado excitado do európio nas amostras SiP com o PE=50. ($\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$)

	SiP=0,5	SiP=1	SiP=2	PE=50
τ (ms)	2,06	1,88	1,59	1,15

As propriedades interessantes de luminescência do Eu^{3+} em solução aquosa de polifosfato foram atribuídas à substituição das moléculas de água na primeira esfera de coordenação do európio pelos ânions polifosfato. Contudo, os cálculos mostraram que essa substituição não é total. A evolução observada nos espectros e valores de tempos de vida para os sistemas SiP sugere a interação do grupo amina do radical aminopropil do APTES com o Eu^{3+} . Essa interação promoveria um enfraquecimento da interação $\text{Eu}^{3+}\text{-H}_2\text{O}$ favorecendo uma interação mais forte do -NH_2 com o európio.

4.3.2 – MAS ^{29}Si RMN

A condensação e conseqüentemente a formação do gel usado neste estudo para preparação dos polifosfato-siloxanos ocorre pela formação de ligações O-Si-O. Considerando a fórmula do monômero três tipos de ligações O-Si-O são possíveis durante a condensação do APTES e estão mostradas na Figura 46.

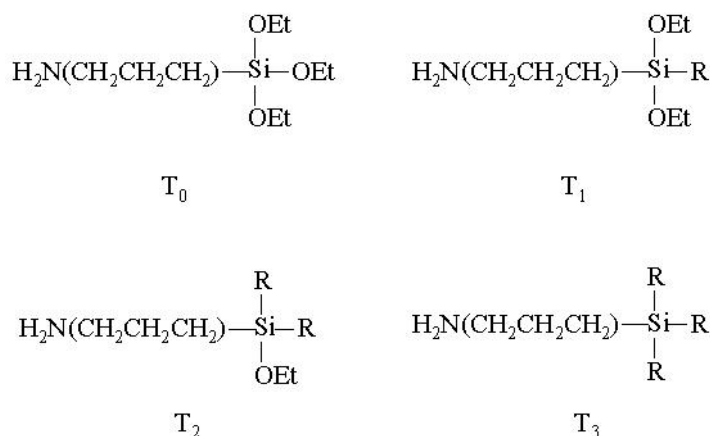


Figura 46. Diferentes formas de condensação do APTES que são detectadas no ^{29}Si RMN

A notação empregada por Noll[107] é usada para distinguir as várias espécies segundo a forma como ocorre a hidrólise e condensação. Cada átomo de silício é identificado por T_x^y onde: x representa o número de átomos de oxigênio em ponte(O-Si-O) e y o número de hidroxilas ligadas ao silano com $0 < x+y < 3$. A Figura 47 compara os espectros de MAS ^{29}Si RMN das amostras SiP= 1 e 2 co o espectro do gel sem adição de polifosfato.

O espectro mostra que o gel puro apresenta três deslocamentos característicos de espécies $T_1(-50,3\text{ppm})$, $T_2(-59,9\text{ppm})$ e $T_3(-68,1\text{ppm})$. O aparecimento de deslocamentos químicos entre $-67,2$ e $-73,2\text{ppm}$ é consistente com a formação de estrutura completamente condensada de átomos de Si, espécies T_3^{105} .

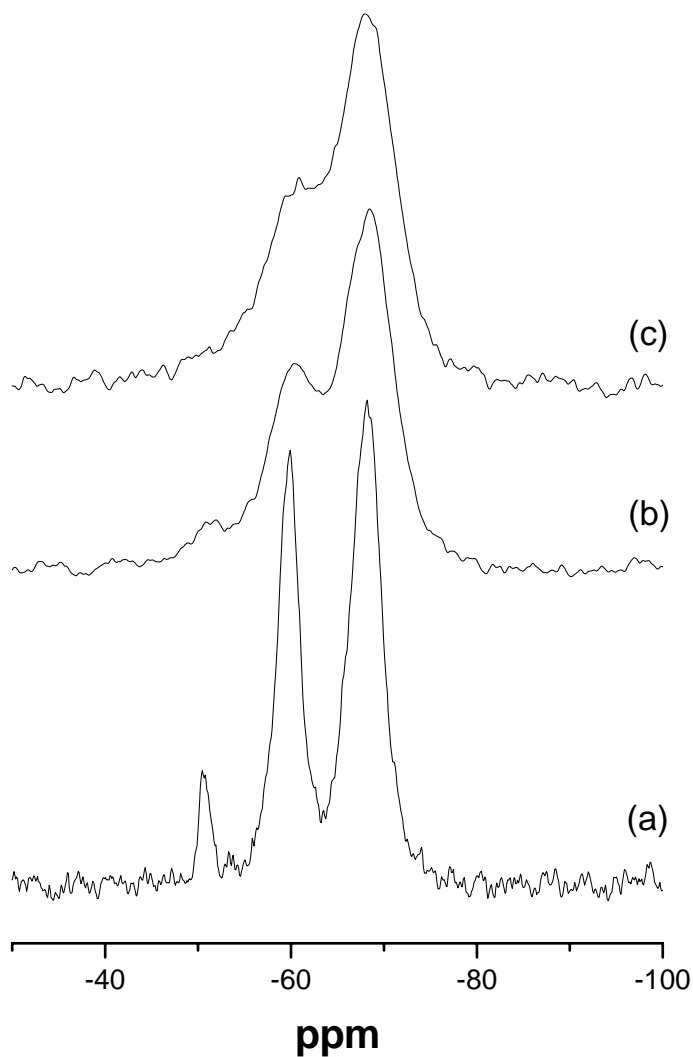


Figura 47. MAS ^{29}Si RMN do gel e dos fosfosilicatos: (a) gel, (b) SiP=1 e (c) SiP=2.

A adição de polifosfato parece não alterar a forma como os átomos de silício estão condensados. A intensidade e a posição do pico em $-68,1\text{ppm}$ reforçam essa hipótese. O baixo sinal para as espécies T_2 e T_1 não tem sido relacionado com o desaparecimento dessas espécies do meio, esse sinal pode estar relacionado com baixa concentração dessas espécies que reflete no baixo sinal quando se prepara os polifosfato-siloxanos. Além disso, quando se compara as áreas relativas dos picos das

espécies T_1 , T_2 e T_3 nas três amostras, não se observa nenhuma variação que possa ser relacionada com a mudança do grau de condensação do gel, como mostrado na Figura 48. Calculando o grau de condensação, através da deconvolução dos espectros da Figura 47, vê-se que o grau de condensação parece permanecer o inalterado reforçando mais uma vez a hipótese de que o polifosfato está interagindo com o gel não destrutivamente. A Tabela 7 mostra a contribuição de cada uma das espécies no gel na presença e ausência de polifosfato.

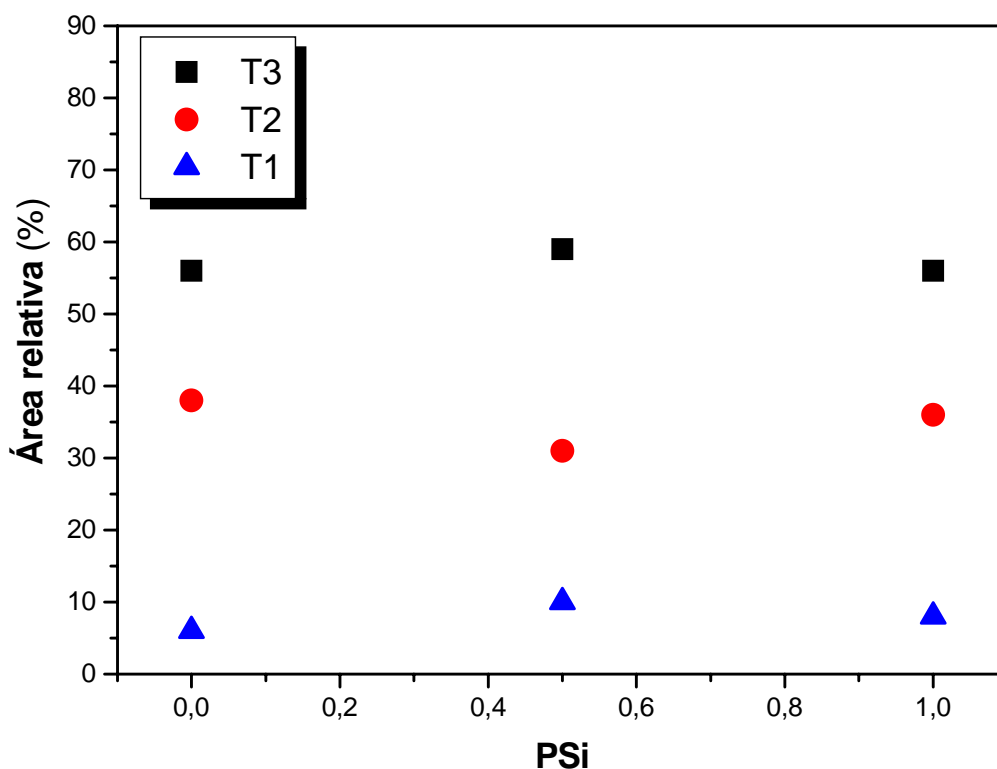


Figura 48. Comparação entre as áreas relativas das três espécies, T_1 , T_2 e T_3 , nas amostras com diferentes razões SiP.

Tabela 7. contribuição das espécies T_1 , T_2 e T_3 nas amostras com e sem polifosfato.

<u>Amostra</u>	<u>T₃ (%)</u>	<u>T₂ (%)</u>	<u>T₁ (%)</u>
PSi = 0	56	38	6
PSi = 0,5	59	31	10
PSi = 1,0	56	36	8

4.3.3 – ^{13}C RMN

As medidas de ^{13}C RMN foram realizadas com a finalidade de observar se o grupo aminopropil do APTES mantinha-se preservado na estrutura do gel e dos polifosfato-siloxanos preparados. Os espectros das amostras do gel e dos polifosfato-siloxanos com SiP= 1 e 2 são apresentados na Figura 49. Três picos são observados para todas as amostras estudadas, o primeiro em torno de 44ppm atribuído ao carbono α (primeiro vizinho do Si), o segundo em torno de 26ppm atribuído ao carbono β (segundo vizinho do Si) e o terceiro pico em torno de 11ppm que é atribuído ao carbono γ (terceiro vizinho do Si).

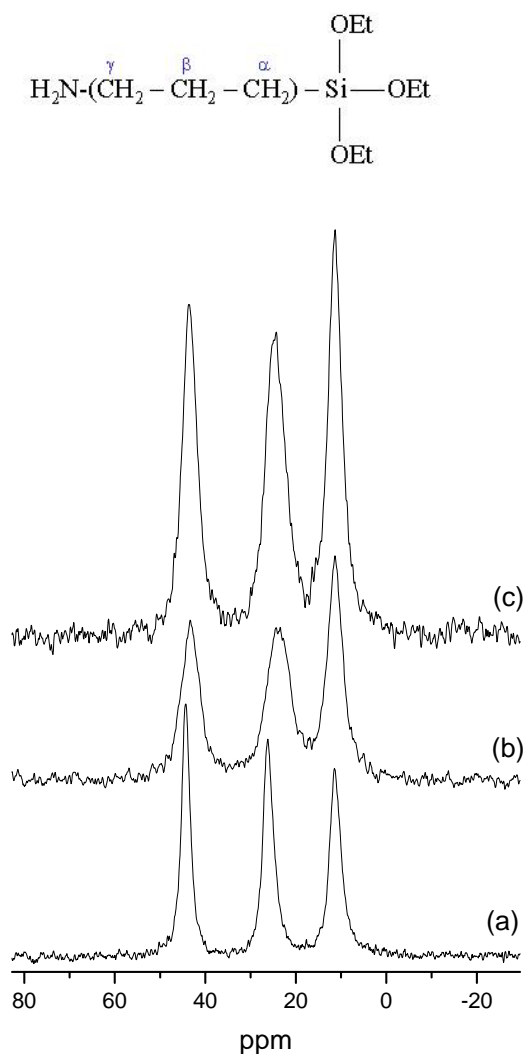


Figura 49. Espectros ^{13}C RMN das amostras (a) gel, (b) SiP=1 e (c) SiP=2.

Os espectros indicam que o radical aminopropil não é quebrado quando se adiciona o polifosfato. A ausência de picos referentes ao grupo etoxi(CH_3CH_2-), inicialmente ligado ao silício, é indicativo de que hidrólise foi completa. O do grupo etoxi aparece como dois picos em torno 58ppm(CH_2) e 14ppm(CH_3).

4.3.4 – MAS ^{31}P RMN

A preparação de polifosfato-siloxanos é interessante se o sistema polifosfato- Eu^{3+} mantiver suas características após a mistura com o gel. Entende-se por características, a luminescência intensificada do íon Eu^{3+} já discutida no capítulo 2 desta tese. Experimentos de MAS ^{31}P RMN foram realizados para acompanhar o comportamento das espécies de fosfato Q^1 e Q^2 . Os espectros das amostras SiP=2 e 1 são mostrados na Figura 50.

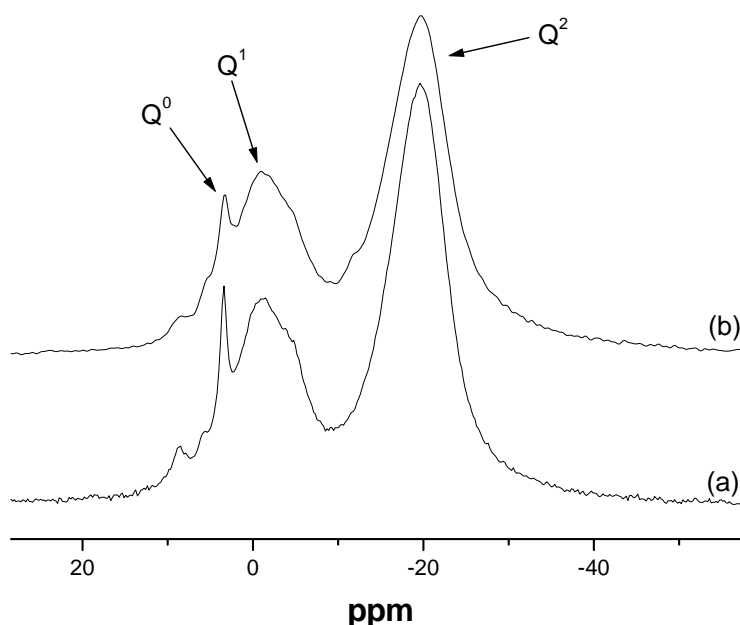


Figura 50. MAS ^{31}P RMN para os fosfosilicatos (a) SiP=2 e (b) SiP=1.

Os espectros mostram que o fosfato encontra-se no mesmo ambiente nas duas composições. Três picos são observados em deslocamentos característicos de espécies Q^0 , Q^1 e Q^2 . Essas espécies também são encontradas no polifosfato de sódio puro(Capítulo 2). Isso sugere fortemente que a estrutura polimerizada do polifosfato é preservada quando os polifosfato-siloxanos são preparados. Os resultados das medidas

de espalhamento Raman, também, mostram que a estrutura do fosfato não é destruída quando as amostras polifosfato-siloxanos são preparadas.

4.3.5 – *Raman*

Os espectros Raman das amostras polifosfato-siloxanos (Figura 51), não apresentam nenhuma variação quando a razão SiP é aumentada. Na verdade, as mudanças nas intensidades dos picos nos espectros da Figura 51 são decorrentes do efeito de concentração das espécies. Observando os picos atribuídos aos grupamentos fosfato vê-se que a intensidade diminui quando a amostra possui um teor baixo de polifosfato e aumenta quando o teor de polifosfato aumenta. Os modos vibracionais característicos de uma estrutura polimerizada de fosfato observados em torno de 684cm^{-1} e 1160cm^{-1} e atribuídos respectivamente, aos grupos (P-O-P) e (PO_2) dos fósforos do meio da cadeia são observados e mantidos com o aumento da razão SiP. Portanto da mesma maneira que observado por MAS ^{31}P RMN o espalhamento Raman sugere que a estrutura polimerizada de fosfato é preservada nos polifosfato-siloxanos. A Figura 52 apresenta um espectro de espalhamento Raman do gel, sem adição de polifosfato, onde são mostradas as posições onde os grupos de $-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2(-\text{Si})$ e NH_2 são identificados e os cinco isômeros possíveis, chamados respectivamente: TT(trans-trans), TG(trans-gauche), GT(gauche-trans), GG(gauche-gauche) e GG'(gauche-gauche')[108]. Esses isômeros são identificados pela presença de deslocamentos em regiões de menor frequência, marcados com asterisco no espectro. A comparação dos espectros das Figuras 51 e 52 sugere que o gel também não sofre nenhuma mudança.

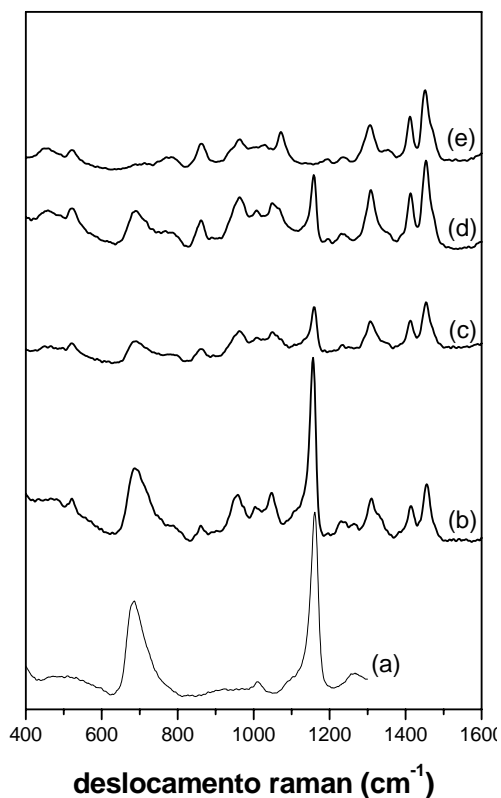


Figura 51. Espalhamento Raman do (a) polifosfato de sódio, (b) SiP=0,5, (c) SiP=1, (d) SiP=2 e (e) gel.

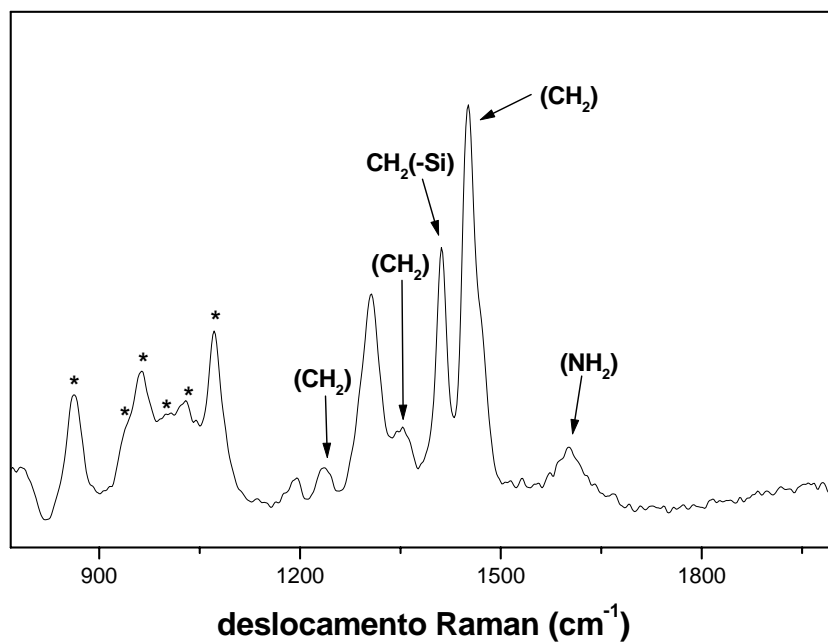


Figura 52. Atribuições do grupo aminopropil no espalhamento Raman.



CAPÍTULO 5

5 – VIDROS DO SISTEMA $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ PARA GUIAS DE ONDA PLANAR

5.1 – PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Estudou-se a formação de vidros binários para o sistema $(1-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $0,05 \leq x \leq 0,50$. Os reagentes, na forma de pós, foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata e em seguida transferidos para cadinhos de platina para fusão em temperaturas que variaram de 900 a 1400°C por 1 hora. Os vidros foram preparados por choque térmico e em seguida as amostras foram submetidas a um pós-tratamento térmico para aliviar as tensões geradas durante o processo de síntese.

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.2.1. – Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises foram feitas num equipamento TA Instruments usando uma célula DTA 1600.

Como referência usou-se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os experimentos foram realizados em cadinhos abertos de Pt-Au em atmosfera inerte de nitrogênio. Para diminuir erros experimentais, procurou-se controlar a granulometria das amostras, todas com tamanho $< 53\mu\text{m}$.

5.2.2. – Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos diretamente dos vidros. Os experimentos foram realizados no espectrômetro Cary modelo 500

5.2.3 – Técnica de acoplamento de prisma

Os índices de refração das amostras foram medidos num equipamento Metricon modelo 2010, com laser de He-Ne operando em 632,8 e 543,5nm e laser de diodo operando em 1550nm. Utilizou-se prisma GGG. Detectores de Si-Ge foram utilizados para o visível e infravermelho.

5.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 – *Propriedades das amostras*

As propriedades dos vidros tais como: higroscopicidade, temperatura de fusão dos reagentes de partida e a cor são fortemente dependentes da concentração de Nb_2O_5 na composição. Amostras com teores de Nb_2O_5 inferiores a 20%, em mol, mostraram ser extremamente higroscópicas. Essas amostras não foram caracterizadas. A cor das amostras varia em função do teor de Nb_2O_5 como mostrado na Figura 53.



Figura 53. Variação da cor dos vidros do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em função da concentração de Nb_2O_5

A cor dos vidros também mostrou ser dependente da temperatura na qual é efetuada a fusão das amostras. A Figura 54 mostra o comportamento do vidro $0,5\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de fusão.

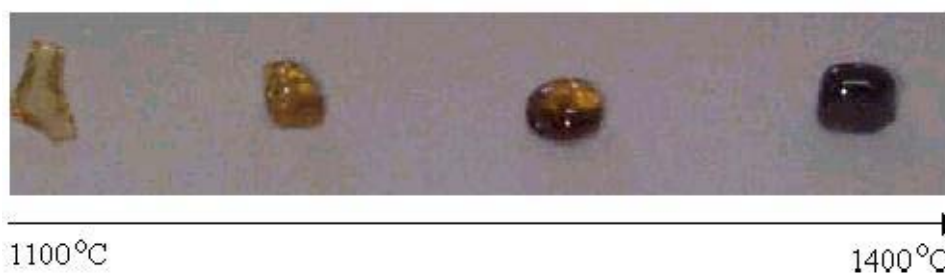


Figura 54. Variação da cor do vidro $0,5\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de fusão.

O vidro foi obtido a partir da fusão dos reagentes de partida em quatro temperaturas diferentes: 1100, 1200, 1300 e 1400°C. O fato marcante para esse comportamento é que a dependência da cor frente à temperatura de fusão é reversível, ou seja, se as amostras fundidas inicialmente à 1100°C fossem refundidas a 1400°C o vidro resultante adquiriria a cor relativa ao vidro preparado a 1400°C. Se esse mesmo vidro fosse refundido à 1100°C a cor seria relativa ao vidro preparado a 1100°C. A reversibilidade foi confirmada pela repetição do processo de fusão algumas vezes. A variação da cor pode estar relacionada com alguma mudança do estado de oxidação do Nb e, portanto espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos para algumas amostras e estão mostrados na Figura 55.

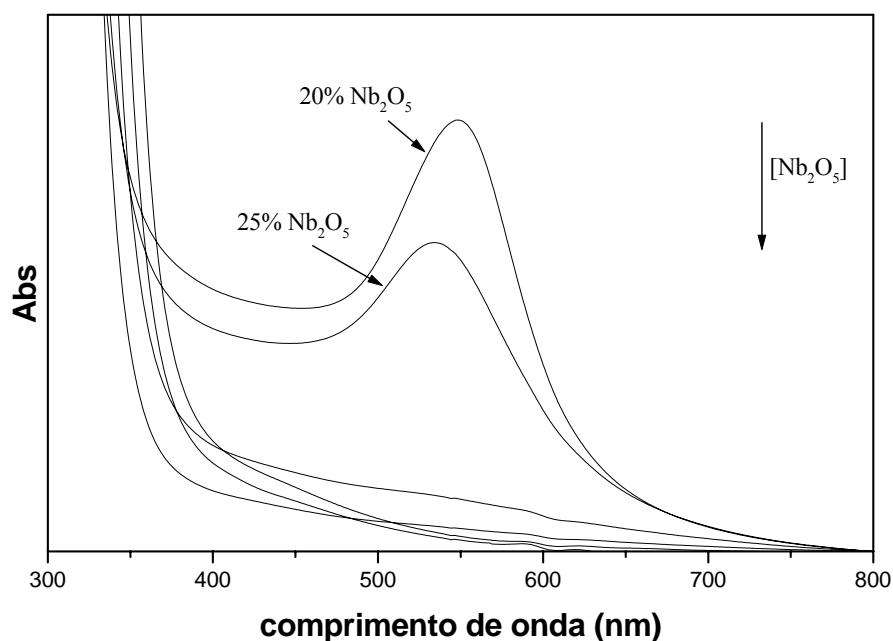


Figura 55. Espectros de absorção das amostras com concentração de Nb_2O_5 variando de 20 a 50%.

O padrão de absorção apresentado pelas amostras com 20 e 25% de Nb_2O_5 difere completamente do padrão das outras amostras. A amostra com 20% de Nb_2O_5 apresenta o máximo de absorção em 548nm e a amostra com 25% de Nb_2O_5 o máximo ocorre em 536nm. Vê-se também que com o aumento da concentração de Nb_2O_5 a absorção tende a diminuir. É importante ressaltar que para efeito de comparação os espectros foram normalizados pela espessura.

O nióbio na forma de Nb_2O_5 não apresenta elétrons *d* e, portanto não deveria apresentar nenhum tipo de absorção na região do UV-Vis. Contudo, é conhecido que em

vidros binários, ternários e multicomponentes de fosfato, germanato, silicato e borato o nióbio se encontra na forma de $\text{Nb}^{4+}(\text{d}^1)$ [109]. No estado de oxidação IV o nióbio apresenta elétrons desemparelhados e, portanto a simples presença do nióbio nesse estado oxidação pode ser confirmada por ressonância paramagnética eletrônica(EPR). A ressonância paramagnética eletrônica é uma ferramenta poderosíssima para sondar estruturas eletrônicas de materiais com elétrons desemparelhados, contudo o objetivo aqui é apenas confirmar a existência de nióbio com elétrons desemparelhados e tentar atribuir à presença de Nb^{4+} ou Nb^{3+} . Duas amostras de composição $0,5\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparadas em 1100°C e 1400°C foram estudadas por EPR e os espectros são mostrados na Figura 56.

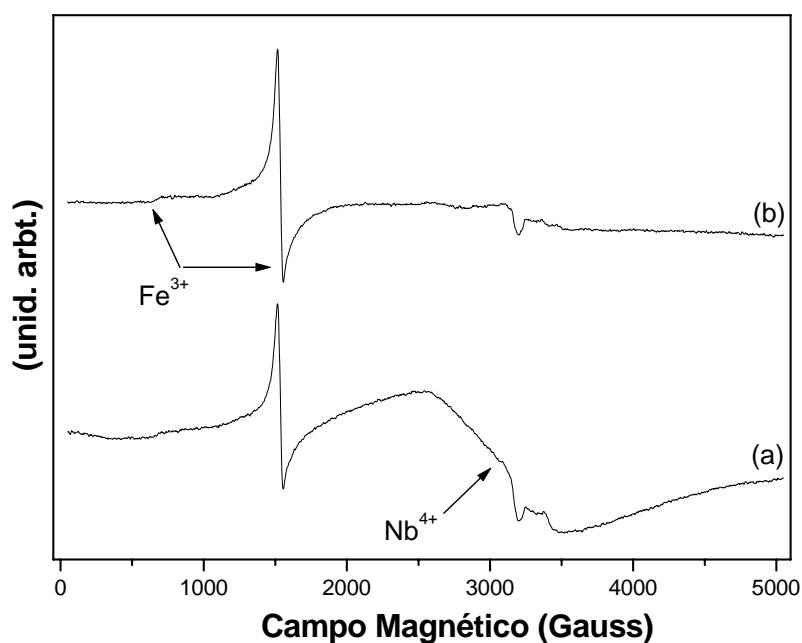


Figura 56. Espectros de EPR de dois vidros da composição $0,5\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados a (a) 1400°C e (b) 1100°C .

O espectro (b) mostra um sinal forte em 1550 Gauss, o que corresponde a $g = 4.2 - 4.3$ o qual é atribuído a Fe^{3+} (impureza natural). O pequeno sinal em 650 G também é do Fe^{3+} ($g = 9.5$). O sinal fraco em 3200 G, $g = 2$ deve ser alguma impureza paramagnética ("sujeira") da amostra ou do porta-amostra. O espectro (a) mostra o mesmo sinal do Fe^{3+} e mais um sinal intenso, largo, em campo alto (largura da linha 1 kG) centrado em 3000 - 3100 G ($g = 2.1 - 2.2$). Este sinal pode ser atribuído ao Nb^{4+}

[109]. Esse resultado sugere que realmente a mudança da cor nesses vidros ocorre devido a uma mudança do estado de oxidação do nióbio.

5.3.2 – *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

A evolução da temperatura de transição vítrea (T_g) em função da concentração de Nb_2O_5 é apresentada na Figura 57. A temperatura de transição vítrea (T_g) aumenta em função do teor de Nb_2O_5 mas parece tender para uma constância a partir da concentração de Nb_2O_5 igual a 45%.

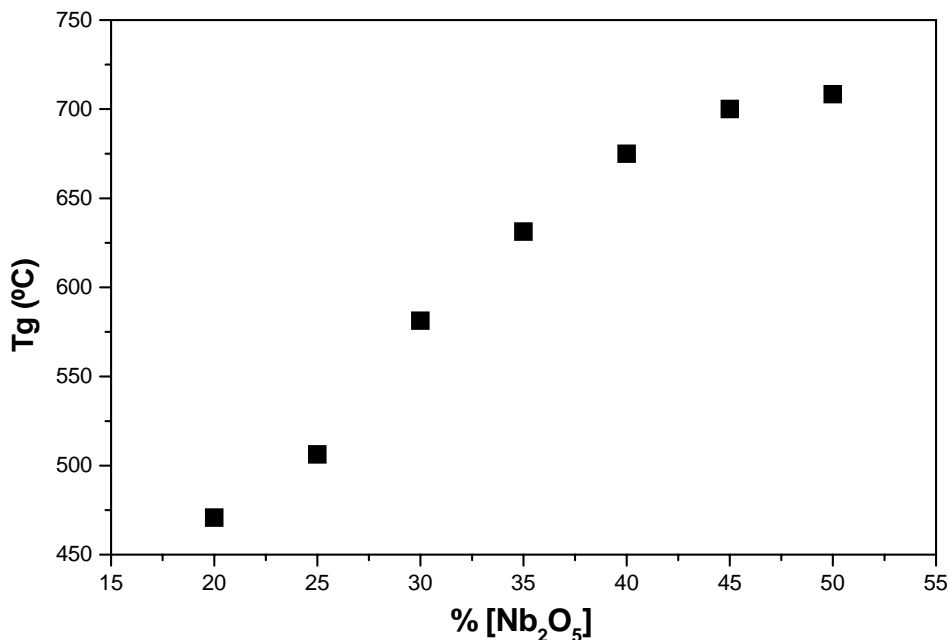


Figura 57. Evolução da temperatura de transição vítrea em função da concentração de Nb_2O_5 .

5.3.3 – *Índice de refração e densidade das amostras*

O índice de refração e a densidade das amostras também variam em função da concentração de Nb_2O_5 . A evolução do índice de refração em função da concentração de Nb_2O_5 é mostrada na Figura 58, e o índice de refração na Figura 59.

O comportamento da curva de densidade em função da concentração de Nb_2O_5 sugere que mudanças estruturais devem estar ocorrendo no vidro. A inflexão na curva de índice de refração versus concentração de Nb_2O_5 , em torno de 30%, sugere esse

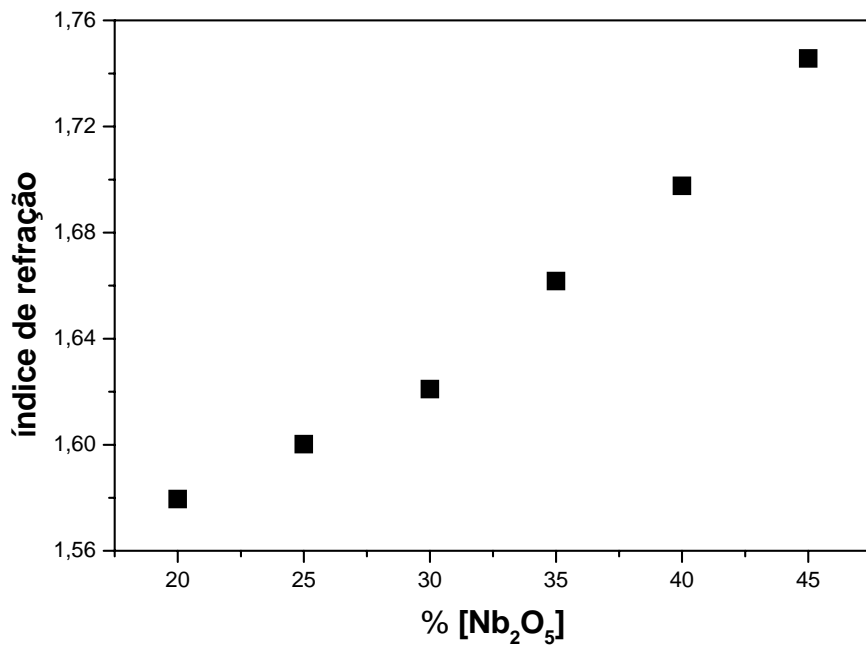


Figura 58. Evolução da do índice de refração em função da concentração de Nb_2O_5

ponto como sendo o de transição além do mais, uma discreta descontinuidade nesse mesmo ponto é observado no comportamento da evolução da densidade versus concentração de nióbio.

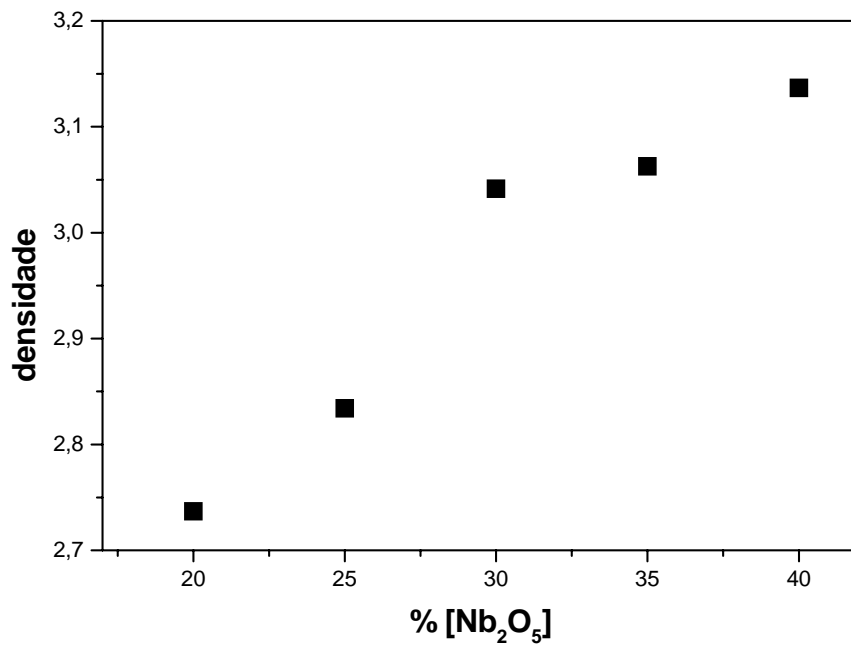


Figura 59. Evolução da densidade em função da concentração de Nb_2O_5

Após a caracterização preliminar, algumas composições vítreas foram submetidas à técnica troca iônica que é sumarizada de uma maneira geral a seguir.

5.4 – ASPECTOS RELEVANTES DA TÉCNICA DE TROCA IÔNICA

Técnicas de troca iônica são frequentemente utilizadas para a preparação de guias de onda sobre substratos planares em vidros. Modificando localmente a composição do vidro nas proximidades da superfície, a troca iônica provoca uma variação do índice de refração. Se o índice aumenta um guia de onda pode ser obtido na superfície do substrato.

O perfil do índice na camada do vidro que sofre a troca determina as características ópticas do guia e ele pode ser predeterminado conhecendo-se as leis que regem os fenômenos de interdifusão iônica.

A cinética do processo de troca depende basicamente de três fatores: a mobilidade do íon no banho de reação, a reação de troca na interface e a mobilidade dos íons no vidro. Este último parâmetro constitui geralmente o fator limitante e impõe a cinética. A única maneira de se aumentar a mobilidade dos íons no vidro é se aumentar a temperatura, evitando-se obviamente se atingir a temperatura de amolecimento onde o vidro pode se deformar.

Na prática somente os cátions monovalentes podem ser trocados

5.4.1 - Leis de difusão iônica

Consideremos um vidro contendo íons A, mergulhado num meio contendo íon B de mesma carga. Sob o efeito do gradiente de concentração, uma parte dos íons A migra para fora do vidro substituídos por uma parte dos íons B. Este é o fenômeno de troca iônica.

A concentração das espécies A e B em um ponto situado no interior do vidro é função do tempo e da posição deste ponto. As Leis de Fick podem descrever a interdifusão das duas espécies no vidro e permitem também calcular os perfis de concentração.

A concentração no vidro da espécie i ($i = A$ ou B), no instante t e a uma distância x da superfície será $C_i(x,t)$. O eixo x é definido como perpendicular a superfície

permeável do vidro e a origem se situa na superfície. Para fluxos unidirecionais na direção x , a primeira Lei de Fick é escrita (na ausência de forças externas):

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1)$$

onde:

i- A ou B

D_i - coeficiente de difusão das espécies i no vidro

J_i - fluxo na direção x da espécie i ou seja o número de mols de íons i atravessando uma unidade de superfície por unidade de tempo.

A conservação de fluxo é escrita:

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = -\frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (2)$$

e a conservação de cargas impões que a quantidade total de íons A e B seja constante no vidro no tempo. Então vem:

$$\frac{\partial}{\partial x}(J_A + J_B) = 0 = -\frac{\partial}{\partial t}(C_A + C_B) \quad (3)$$

Como não há nem criação nem destruição de espécies iônicas a evolução da concentração $C(x,t)$ no tempo é dada pela equação de continuidade:

$$\frac{\partial J_A}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{AB} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} \right] \quad (4)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de interdifusão dos íons A e B definido por:

$$D_{AB} = (C_A + C_B) \cdot \frac{D_A \cdot D_B}{D_A \cdot C_A + D_B \cdot C_B} \quad (5)$$

D_{AB} depende de C_A e C_B e, portanto da profundidade e do tempo. A equação (4) é não linear e, portanto não admite solução analítica. Considerando-se que no início da troca $C_B \ll C_A$ é possível se fazer a aproximação que $D_{AB} \approx D_B$.

Dado que D_{AB} é independente de x e de C_B a equação (4) se simplifica dando a segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad (6)$$

A solução analítica desta equação é determinada se impondo condições limite. Considerando-se que:

- os íons B vêm de um reservatório inesgotável;
- a concentração inicial de íons B no vidro é nula;
- a concentração de íons B na superfície do vidro atinge rapidamente o valor definitivo e constante C_S .

a concentração $C_B(x,t)$ de íons B no vidro é portanto:

$$C_B(x,t) = C_S \cdot \text{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B \cdot t}}\right) \quad (7)$$

onde Erfc é a função erro complementar definida por:

$$\text{Erfc}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-x^2} dx = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-x^2} dx \quad (8)$$

A função erro complementar não é calculável, mas seus valores numéricos são tabulados. Pode-se assim determinar a evolução do perfil de concentração $C_B(x)$ no tempo.

A quantidade total de matéria que pode penetrar no vidro por unidade de área durante um tempo t é, portanto proporcional a $t^{0,5}$ e será dada por:

$$M_B(t) = 2.C_S \cdot \sqrt{\frac{D_B \cdot t}{\pi}} \quad (9)$$

O valor de D_B é determinado a partir dos perfis experimentais, por ajuste da função de difusão. A razão C_B/C_S é igual a $\text{Erfc}(u)$. As tabelas de cálculo da função erro complementar permitem se determinar u e, portanto $D_B = x^2/4.t.u^2$.

D_B segue uma lei do tipo Arrhenius e é possível se determinar a energia de ativação Q para a reação de interdifusão iônica se realizando várias operações de troca em diferentes temperaturas.

A equação (7) não é válida quando:

- a cinética é governada pela reação química de introdução dos íons B e não por sua difusão (neste caso C_S não é constante)
- é mais fácil para os íons A saírem do vidro do que os íons B entrarem. Neste caso D_B é desprezível frente a D_A e para conservar a neutralidade elétrica o vidro induz um campo interno que tende a se opor a esta diferença de comportamento. O processo se torna equivalente a um processo assistido eletricamente e o perfil de concentrações vai se aproximar a um perfil do tipo de salto de índice.

5.5 - CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE TROCA IÔNICAS

A operação troca iônica $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ leva a obtenção de "guias de onda". Para detalhar a caracterização dos guias iremos primeiro mostrar as noções fundamentais da propagação de uma onda eletromagnética num guia planar.

5.5.1 - Propagação de uma onda num guia planar

- Guias a salto de índice

Um guia de onda planar é um sistema onde um filme dielétrico de índice de refração n_2 e espessura d (da ordem de micra) é depositado sobre um substrato de índice n_3 . A Figura 60 esquematiza esta situação onde a região 1 é constituída por ar ($n_1=1$). O sistema é ainda considerado infinito nas direções y e z .

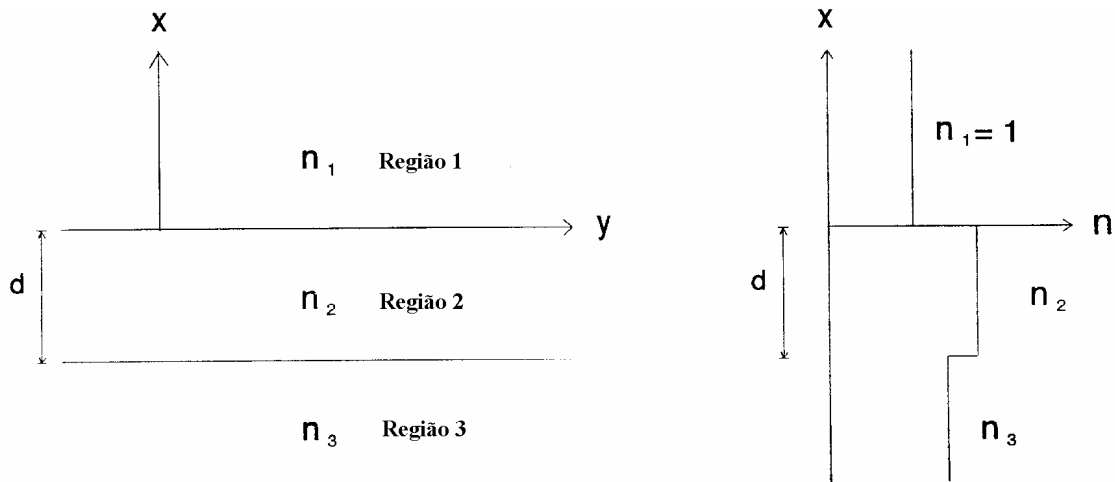


Figura 60. Guia de onda planar. O sistema é infinito nas direções y e z , n é o índice de refração. As diferentes regiões estão descritas no texto.

Em condições, que veremos a seguir, o sistema admite a propagação de um certo número de "modos normais do campo eletromagnético" no interior do filme, de modo análogo àquele observado para uma fibra óptica. O confinamento neste caso é bidimensional e não monodimensional como no caso da fibra.

Existem basicamente duas maneiras de cálculo para os modos normais a partir dos parâmetros fundamentais (índices de refração e espessuras das camadas). A segunda é mais rigorosa, mas a primeira é mais simples e permite resolver o problema em primeira aproximação:

- a- Uma teoria clássica baseada na Óptica Geométrica;
- b- A resolução direta das equações de Maxwell, cuja análise como veremos a seguir revela um análogo quântico bastante interessante;

- Propagação dos modos normais segundo a Óptica Geométrica

No âmbito da óptica geométrica o confinamento da luz dentro do filme deve ser descrito pela reflexão total nas duas interfaces (filme-substrato e filme-superstrato). A condição necessária (mas não suficiente como se verá a seguir) para a propagação dos modos normais é portanto que $n_2 > n_1$ e $n_2 > n_3$. No caso usual que o superstrato é o ar teremos ainda $n_3 > n_1 = 1$. Isto implica na existência de dois ângulos limite θ_a e θ_s para as

reflexões totais nas interfaces 1-2 do filme com o ar e 2-3 do filme com o substrato. Tem-se portanto três casos distintos como mostra a Figura 61 abaixo

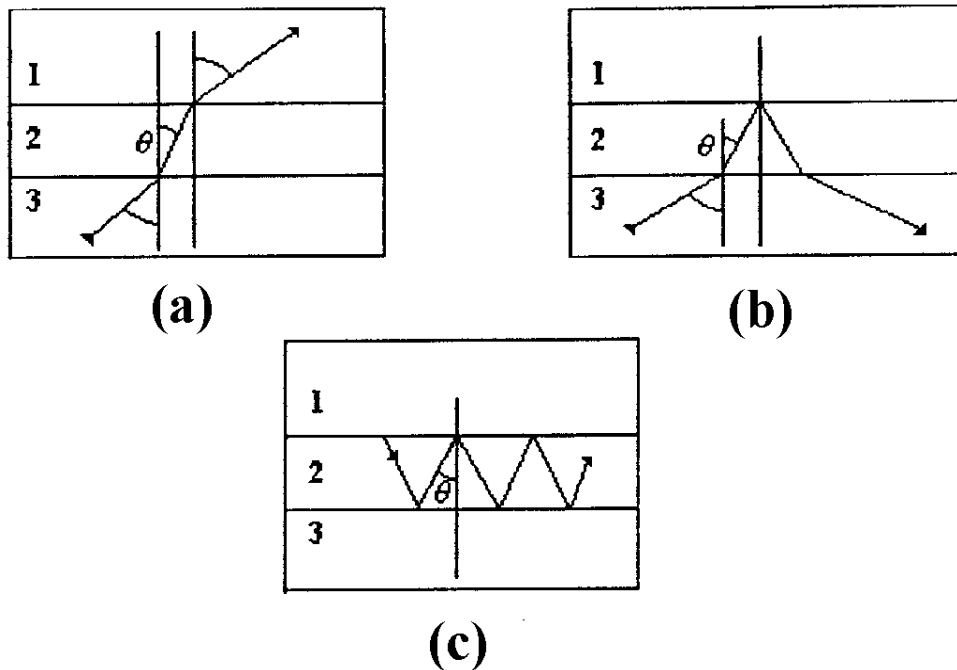


Figura 61- Diferentes formas de propagação de um raio luminoso no guia de onda. (a)- modo de radiação; (b)- modo do substrato; (c)- modo guiado

Para ângulos de incidência pequenos $\theta < \theta_a$ e θ_s a luz incidente a partir do substrato é refratada de acordo com a Lei de Snell e sai do guia como indicado na Figura 60.a. Este modo não confinado da luz é chamado modo da radiação. Quando $\theta_a < \theta < \theta_s$ tem-se a situação descrita na Figura 60.b onde a luz é refratada na interface 3-2 e totalmente refletida na interface 2-1. Este é um modo do substrato. Finalmente quando $\theta > \theta_a$ e θ_s vai haver reflexão total nas duas interfaces. Neste caso a luz será confinada no filme e se propaga em zig-zag como mostrado na Figura 60.c. Este é um modo guiado. Portanto a condição para que se observe reflexão total nas interfaces 1-2 e 2-3 será:

$$n_2 \sin(\theta) \geq n_1 \quad (1a)$$

e

$$n_2 \sin(\theta) \geq n_3 \quad (1b)$$

A condição que segue para a existência de um modo normal no guia é que a soma das fases de ida e volta de uma interface a outra (considerando o modo transversal ao longo de x) seja igual a um múltiplo de 2π . Esta condição é dita de ressonância transversal.

Chamando ϕ_{1-2} e ϕ_{2-3} a defasagem que resulta das reflexões nas respectivas interfaces, esta condição de ressonância resulta em:

$$2dkn_2\cos(\theta_m - \phi_{1-2} - \phi_{2-3}) = 2m\pi \quad m=0,1,2,\dots \quad (2)$$

Onde m é considerado a ordem do modo e k é o vetor de onda da luz incidente ($k=2\pi/\lambda$). As soluções desta equação fornecem, portanto apenas um certo número de valores permitidos (θ_m) para o ângulo do modo θ e ainda um certo número de valores permitidos (β_m) para a constante de propagação definida por:

$$\beta = n_2 k \sin(\theta) \quad (3)$$

Esta quantidade corresponde a projeção ao longo de y (direção de propagação da luz no filme) do vetor de onda da radiação que se propaga no guia e, portanto assume valores discretos. Aqui pode-se introduzir o conceito de "índice de refração efetivo" dado por:

$$n_m = \beta_m / k$$

As defasagens ϕ_{1-2} e ϕ_{2-3} na expressão (2) podem ser calculadas a partir da lei de Fresnel e vão depender da polarização do feixe incidente.

A forma explícita da expressão (2) se obtém introduzindo estas defasagens, calculadas para polarização TE (vetor campo elétrico paralelo ao plano do guia):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} = m \quad (5a)$$

Uma expressão análoga é obtida para polarização TM (vetor campo magnético paralelo ao plano do guia):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{n_2^2 \left(\frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2}}{n_3^2} \right] - \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{n_2^2 \left(\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2}}{n_1^2} \right] = m \quad (5b)$$

Existe, portanto uma sequência de modos guiados cujos valores são limitados pelas características dos dielétricos. O número de modos guiados aumenta com a diferença de índice entre o guia e o substrato e com a espessura do guia, e diminui com o aumento do comprimento de onda da luz.

- Soluções das Equações de Maxwell para os modos normais do guia

Como mencionado anteriormente é possível a obtenção das constantes de propagação dos modos a partir das equações de Maxwell:

$$\nabla \times H = n^2 \epsilon_0 \frac{dE}{dt} \quad (6.a)$$

$$\nabla \times E = -\mu_0 \frac{dH}{dt} \quad (6.b)$$

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (6.c)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (6.d)$$

Assume-se para o campo elétrico uma propagação do tipo exponencial complexa: $E \propto e^{-i\omega t + \beta y}$.

A equação de onda

$$\nabla^2 E + k^2 n^2 E = 0 \quad (7)$$

é válida nas três regiões da Figura 61 introduzindo-se os valores correspondentes de índice de refração. Supondo que a derivada do campo elétrico ao longo de z seja nula, se pode escrever:

$$\frac{\partial^2 E_1}{\partial x^2} - r^2 E_1 = 0 \quad r^2 = \beta^2 - n_1^2 k^2 \quad \text{região 1 (8.a)}$$

$$\frac{\partial^2 E_2}{\partial x^2} - q^2 E_2 = 0 \quad q^2 = \beta^2 - n_2^2 k^2 \quad \text{região 2 (8.b)}$$

$$\frac{\partial^2 E_3}{\partial x^2} - p^2 E_3 = 0 \quad p^2 = \beta^2 - n_3^2 k^2 \quad \text{região 3 (8.c)}$$

Onde $\beta = kn_2 \sin(\theta)$ é a constante de propagação longitudinal (ou seja a projeção do vetor de onda da radiação no guia ao longo da direção de propagação), k é o vetor de onda da radiação incidente e E_1, E_2, E_3 são os vetores do campo elétrico nas três regiões.

O problema aqui está em se encontrar as soluções destas equações que fornecerão os valores discretos para constantes de propagação na região 2 e decaimento exponencial do campo nas regiões 1 e 3.

Para propagação TE, a condição para a qual a derivada ao longo de z seja nula implica que somente as componentes E_z, H_x e H_y sejam não nulas. Em particular as componentes tangenciais E_z e H_y devem ser contínuas nas interfaces. As soluções para as três regiões conforme a Figura 60 e omitindo o termo exponencial $e^{-i\omega t + i\beta y}$ serão:

$$E_{x1} = A e^{-rx} \quad x \geq 0 \quad (9.a)$$

$$E_{x2} = A \cos(qx) + B \sin(qx) \quad -d \leq x \leq 0 \quad (9.b)$$

$$E_{x3} = (A \cos(dq) - B \sin(dq)) e^{p(x+d)} \quad x \leq -d \quad (9.c)$$

Para a componente H_y as soluções serão:

$$H_{y1} = -\frac{i}{\omega\mu_0} (-rAe^{-rx}) \quad x \geq 0 \quad (10.a)$$

$$H_{y2} = -\frac{i}{\omega\mu_0} q(-A\text{sen}(qx) + B\cos(qx)) \quad -d \leq x \leq 0 \quad (10.b)$$

$$H_{y3} = -\frac{i}{\omega\mu_0} p(-A\cos(dq) + B\text{sen}(dq))e^{p(x+d)} \quad x \leq -d \quad (10.c)$$

Impondo a estas últimas expressões a condição de continuidade nas interfaces 1-2 e 2-3 para $x=0$ e $x=-d$ vem

$$-rA = qB \quad \text{para } x=0$$

$$q(A\cos(dq) + B\text{sen}(dq)) = p(A\cos(dq) - B\text{sen}(dq)) \quad \text{para } x=-d$$

Eliminando o termo A/B se obtém destas duas últimas expressões uma fórmula análoga àquela da expressão (5.a). Um tratamento semelhante pode ser feito para polarização TM chegando-se a uma expressão análoga à (5.b).

A partir das equações (9) obtém-se para a forma dos modos que pode ser visualizada na Figura 61 abaixo

Como se observa na Figura 62 a ordem do modo representa também o número de nós do modo estendido. Note-se que os modos guiados possuem um "cauda" do tipo exponencial que se estende além do filme tanto para o substrato como para o ar

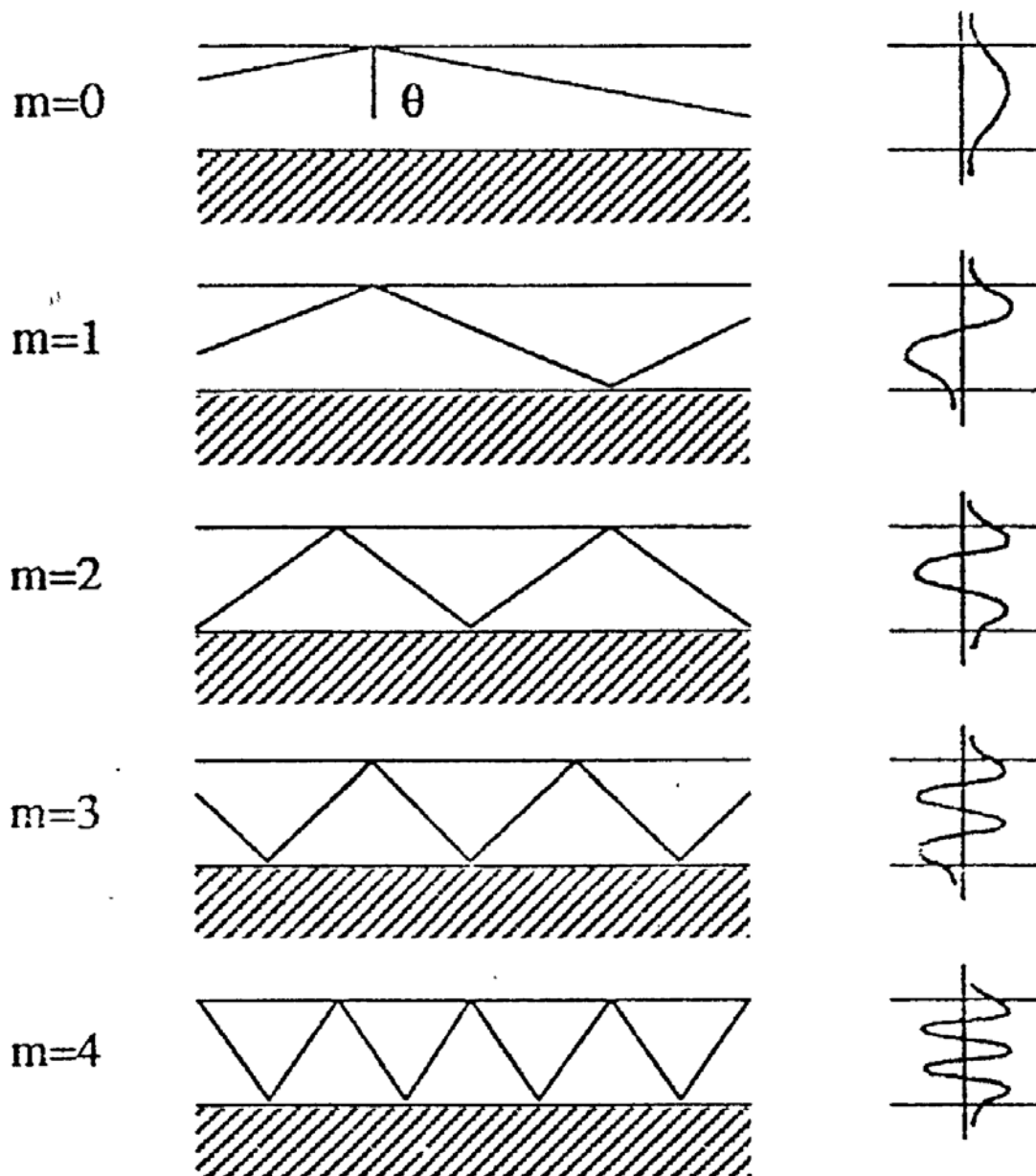


Figura 62. Trajetória do feixe luminoso em função do número do modo. À direita estão representadas as distribuições relativas do campo elétrico nas diferentes regiões.

Finalmente é interessante notar que existe uma analogia entre as equações (8) e a equação de Schrodinger. Pode-se escrever as equações (8) da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2} + (k^2 n_i^2 - \beta^2) E_i = 0 \quad i=1,2,3 \quad (11)$$

Fazendo

$$\xi_m = \left(\frac{\eta^2 k^2}{8\pi^2 m} \right) (k^2 n_1^2 - \beta^2)$$

e

$$V_i = \left(\frac{\eta^2 k^2}{8\pi^2 m} \right) (n_1^2 - n_i^2)$$

se obtém a seguinte expressão:

$$\frac{\partial^2 E_i}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{\eta^2} (\xi_m - V_i) E_i = 0 \quad i=1,2,3 \quad (12)$$

Que é formalmente idêntica à Equação de Schoroedinger para os estados ligados de um elétron num poço quadrado de potencial, composta neste caso específico da variação do índice de refração ao longo de x.

Os autovalores ξ_m da equação (12) correspondem ao valores discretos da constante de propagação β_m encontrados anteriormente.

- Condições mínimas de propagação dos (m+1) modos

As condições descritas no item 1 ($n_2 > n_1$ e $n_2 > n_3$) são na realidade necessárias mas não suficientes para garantir a propagação de um determinado número de modos normais no guia. Em particular, na aproximação $n_2 \gg n_3$ ($n_1=1$) a expressão abaixo deve ser verificada para que se tenha a propagação dos m+1 modos e também para que o modo de maior índice seja o m-ésimo:

$$d_{\min}^2 \geq \frac{(2m+1)^2 \lambda_L^2}{16(n_2^2 - n_3^2)} \quad (13)$$

d_{\min} é a espessura mínima que permite a propagação dos $m+1$ modos, m é a ordem do modo mais alto, n_2 e n_3 são os índices de refração do filme e do substrato e λ_L é o comprimento de onda da luz.

- Guias a gradiente de índice (n_g)

Este é o caso geral dos guias de onda obtidos pelos processos de troca iônica. A resolução das Equações de Maxwell é mais complexa e com exceção dos casos onde os perfis correspondem a funções matemáticas simples, a expressão dos modos de propagação deve ser obtida aproximadamente por métodos numéricos.

Na teoria da óptica geométrica, considera-se que cada raio luminoso, correspondendo a um modo guiado, segue uma trajetória curva. Ele sofre reflexões totais na interface ar-guia e penetra no guia segundo uma trajetória encurvada devido ao gradiente de índice, até o ponto T_m , situado em a uma profundidade x_m , característica do raio associado ao modo de ordem m . A partir deste ponto, o raio volta para a superfície.

O índice efetivo do modo m é $n_m = n_g(x_m) = \beta_m/k$

5.6 – METODOLOGIA EMPREGADA NA TROCA IÔNICA.

A troca iônica foi realizada pela imersão do vidro num banho sais com composição $0,98\text{KNO}_3 - 0,02\text{AgNO}_3$. A mistura de nitratos foi fundida à 345°C num cadinho de alumina por 1 hora, com o intuito de garantir uma melhor homogeneização do sistema. Após uma hora de fusão dos nitratos o vidro foi imerso no banho por 1 e 3 horas. As composições escolhidas foram: $x\text{NaPO}_3\text{-(1-x)Nb}_2\text{O}_5$ onde x era igual a 0,55; 0,60 e 0,70. Para efeito de simplificação durante a explanação no texto a notação “PNx” será usada quando se desejar referir-se às amostras submetidas à troca iônica. Nesse caso o x representará o valor em percentagem de NaPO_3 . Portanto as amostras escolhidas foram: PN55, PN60 e PN70.

Para todas as amostras observou-se um aumento do índice de refração indicativo de que ocorreu a troca iônica. Nenhuma alteração na superfície ou interior dos vidros foi observada após a troca, constatada visualmente e apresentada na Figura 63.

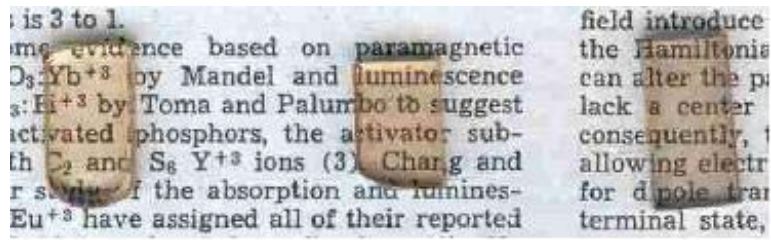


Figura 63. Comportamento do vidro PN60 antes(esquerda) e após a troca iônica por 1 hora(centro) e três horas(direita)

5.7 - PROPRIEDADE ÓPTICAS DOS VIDROS ANTES DA TROCA IÔNICA

Foram analisadas as propriedades ópticas dos vidros antes da imersão no banho. A Figura 64 apresenta curvas de dispersão de índice de refração em função do comprimento de onda e da composição dos vidros para o sistema estudado.

Como esperado, foi observado aumento no índice de refração em função do aumento da quantidade de oxido de nióbio. Os valores de índice de refração apresentados na Figura 64 correspondem às medidas em TE. Podemos assumir que este sistema não apresenta birrefringência, uma vez que resultados análogos foram encontrados em TM.

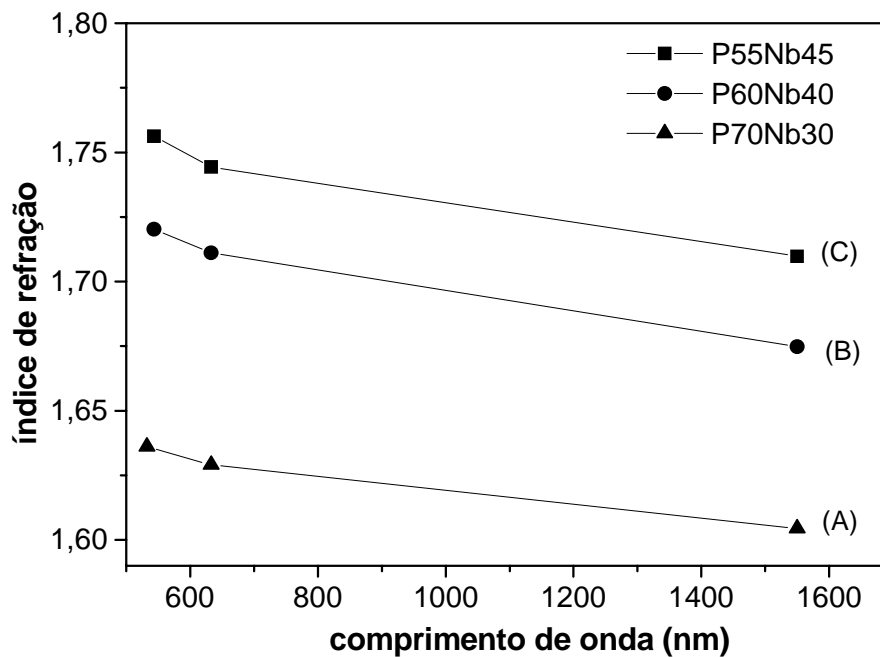


Figura 64. Variação do Índice de refração função do comprimento de onda para os vidros (A)PN70, (B)PN60 e (C)PN55.

5.8 - PROPRIEDADE ÓPTICAS DOS VIDROS APÓS A TROCA IÔNICA

Foram analisadas as propriedades ópticas como, índice de refração em função do comprimento de onda e da composição, perfil do índice de refração e número de modos guiados. A técnica de acoplamento de prisma foi utilizada para obtenção do índice de refração, número de modos guiados, índice de refração efetivo referente a cada modo, além de estimar a espessura (evidenciando a difusão de Ag^+ no vidro).

A Figura 65 apresenta espectros de m-line para o guia de onda PN60, usando laser em 632,8 nm, prisma GGG (Gadolinium, Gallium Garnet), polarização TE e TM. Observam-se os diferentes modos guiados em função do índice de refração efetivo. Para cada índice de refração efetivo, temos o respectivo ângulo de propagação.

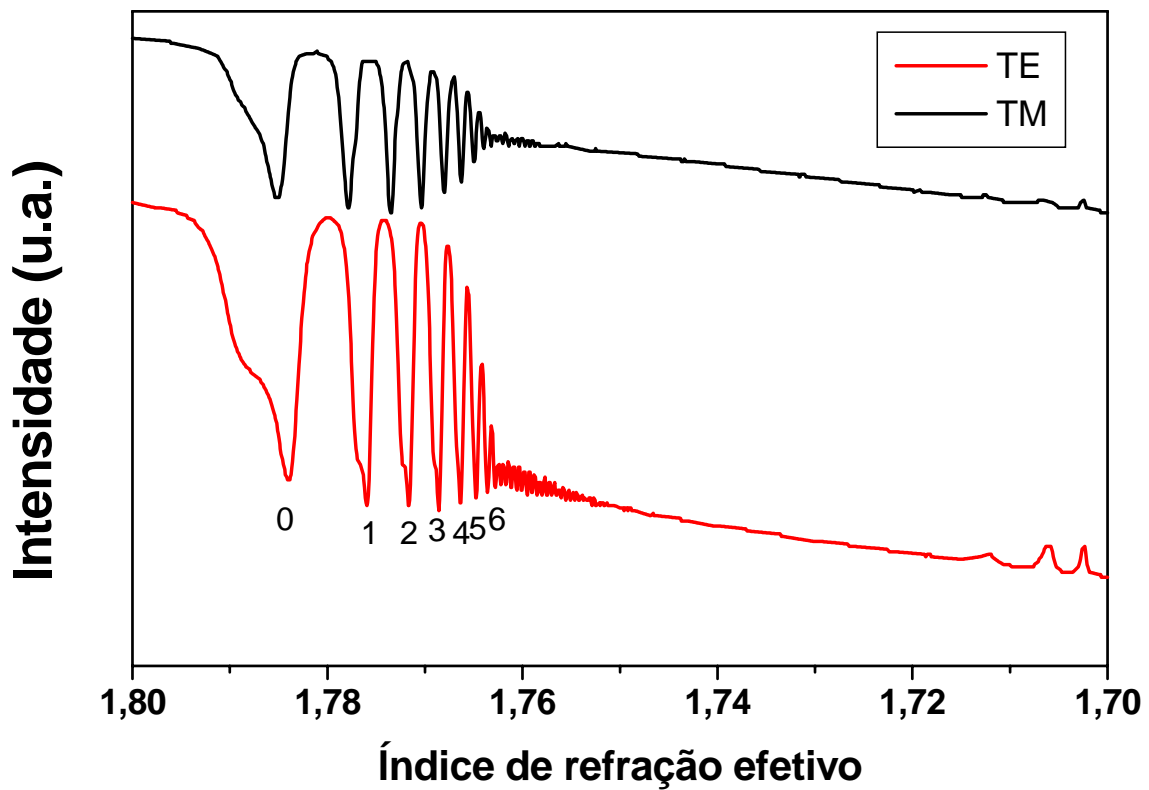


Figura 65. Espectro m-line para o guia de onda planar PN60. Laser em 632,8nm, prisma GGG, polarização TE e TM.

A partir dos valores de índice de refração efetivo, comprimento de onda da luz e índice de refração do substrato, podemos calcular a espessura e índice de refração do

filme. Para todos os sistemas foram realizadas medidas usando três comprimentos de onda (543,5 632,8 e 1550 nm) e as duas polarizações (TM e TE).

Neste caso, usaremos como índice de refração dos substratos os valores encontrados para os vidros antes da imersão.

Os guias de onda suportam muitos modos de propagação dependendo da sua espessura, índice de refração e comprimento de onda de excitação. Na Figura 65 observa-se um número de modos maior que 6. Para os cálculos assumiu-se um valor mínimo igual a 6, encontrando uma espessura de aproximadamente 5,0 μm .

A dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para os diferentes guias de onda planar estudados está representada na Figura 66. Comportamento análogo se observa para as três composições estudadas.

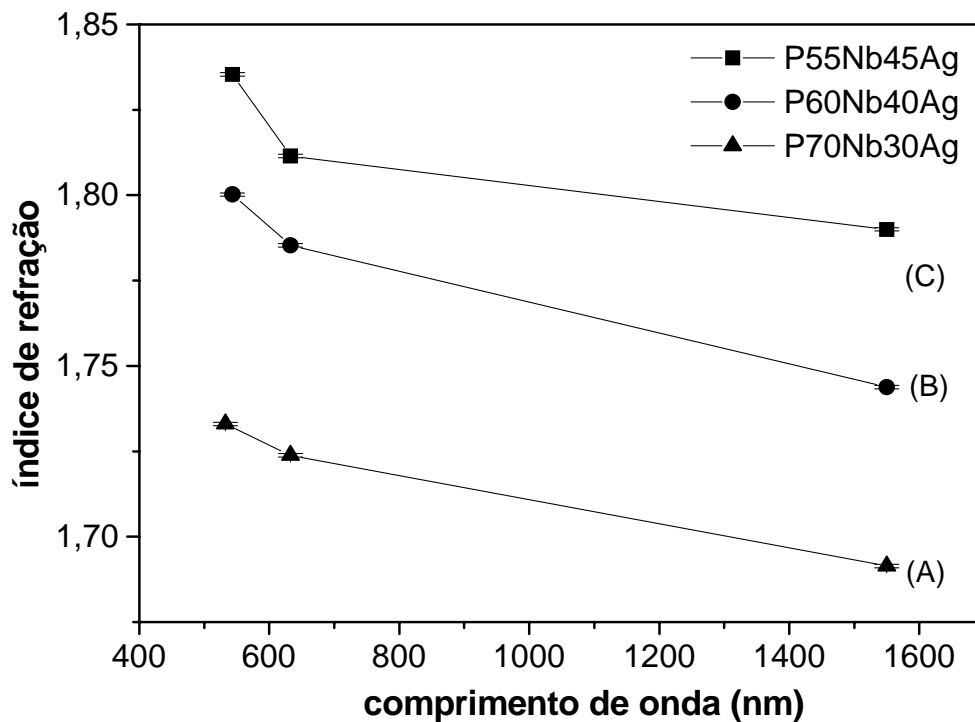


Figura 66. Variação do Índice de refração dos guias de onda planar em função do comprimento de onda.

Como esperado, ocorre um aumento no índice de refração com a presença da Ag^+ . Assim, observamos para o sistema PN60 uma variação de 1,7203 para 1.8002 em 543,5nm e TE.

A Figura 67 mostra o perfil do índice de refração do guia de onda planar P60Nb40Ag reconstruído dos índices efetivos dos modos em 632,8 nm, usando o método inverso de Wentzel-Kramers-Brillouin[110]. Este tipo de perfil é característico dos filmes preparados por troca iônica. Uma pequena diferença no perfil de índice de refração obtido para TE e TM indicam que a birrefringência neste guia de onda planar não é desprezível.

Os guias de onda exibem um perfil de índice de refração com um gradiente do índice de refração de acordo com a difusão dos íons Ag^+ . Uma maior concentração será encontrada na superfície, onde observa-se um índice de refração mais elevado.

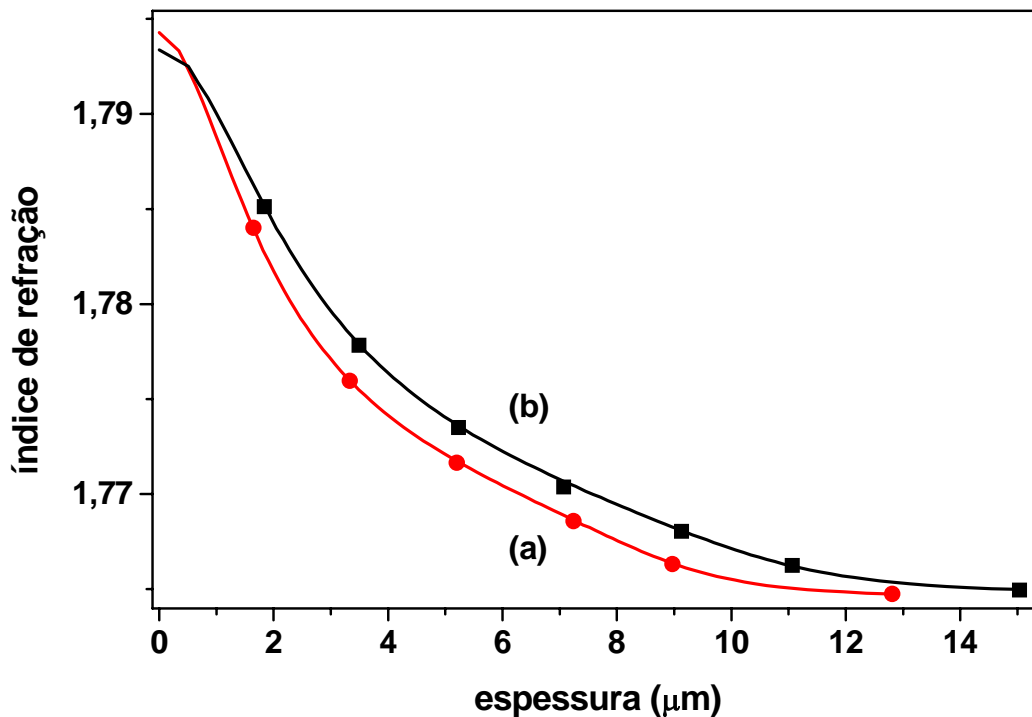


Figura 67. Perfil de índice de refração do guia de onda planar PN60 reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (a) a polarização TE e (b) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (círculos) e TM(quadrados) são reportados.

Foi avaliado o perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda PN60, calculado em 632,8 e 1550 nm utilizando os parâmetros obtidos por espectroscopia de m-line. O modelo indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda PN60, ou seja, índice de refração, espessura, indicam ser apropriados para aplicação na terceira janela de telecomunicação. Na verdade, a razão entre a intensidade de luz no guia de onda integrada, ou seja, a integral do campo elétrico ao quadrado, e a

intensidade total, a qual inclui também o quadrado do campo evanescente, é 0,99 em 632,8 e 1550 nm. Isto significa que uma injeção eficiente em 1550 nm é possível para o guia de onda produzido.



CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

A interação entre o Eu^{3+} e o polifosfato de sódio, em solução aquosa, mostrou ser de grande valia sob dois aspectos: i) intensificação inesperada da luminescência do Eu^{3+} e ii) ponto de partida para o entendimento do fenômeno de coacervação. A luminescência do Eu^{3+} em solução de polifosfato é intensificada da ordem de 9x. Essa intensificação anormal é atribuída à substituição de moléculas de água da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} pelos ânions polifosfato. O cálculo do número de moléculas de água da primeira esfera de coordenação foi realizado seguindo o método proposto por Horrocks e Sudnick e pelos espectros de emissão. Em ambos os métodos os valores foram concordantes indicando que os ânions polifosfato promovem o deslocamento de aproximadamente 7 moléculas de água. A luminescência foi avaliada segundo o tempo de vida (τ) do estado excitado e eficiência quântica (η) de emissão do Eu^{3+} . Os resultados mostraram que a intensificação é dependente da razão molar entre o polifosfato (P) e o európio (E) atingindo um máximo para PE=50. A intensificação da luminescência do európio nas amostras PE submetidas a diferentes temperaturas de tratamento sugerem que o tratamento térmico não intensifica a luminescência do európio.


O uso da luminescência do európio como sonda do processo de coacervação mostrou ser de grande valia para o entendimento desse tipo de fenômeno em solução. Os resultados sugerem que as interações entre o polifosfato e os eletrólitos (Ca^{2+} e Eu^{3+}) seguem uma tendência semelhante àquela observada entre cátions modificadores em vidros ultrafosfatos, modelo proposto por Brown. O modelo estrutural de vidros ultrafosfatos proposto por Brown leva em consideração que a interação entre cátions modificadores e vidros ultrafosfato ocorre inicialmente pela coordenação dos cátions nos sítios de fosfato disponíveis até um limite onde ocorre uma transição de fase decorrente da quebra da estrutura polimerizada dos vidros para um grau mais baixo, por exemplo: $Q^3 \rightarrow Q^2$. Nos coacervatos, essa transição de fase, nesse caso atribuída à separação de fases líquido-líquido, é observada quando todos os sítios coordenantes disponíveis do polifosfato são ocupados e o equilíbrio em solução é quebrado promovendo a formação de coacervatos. Essa desestabilização do equilíbrio acontece não pela quebra das cadeias, o grau de polimerização do polifosfato é mantido, mas por um efeito de coordenação que de alguma maneira diminui a solubilidade ou varia a polaridade numa região localizada, que no caso é o coacervato.

A formação de coacervatos de polifosfato de cálcio ocorre apenas para misturas onde a razão molar entre polifosfato de sódio(P) e cloreto de cálcio(Ca) é menor igual a 5. Os coacervatos são formados preferencialmente por espécies com grau de condensação maior, evidenciado por ressonância magnética nuclear ^{31}P . A interação do cálcio com o íon polifosfato é não destrutiva, ou seja, não ocorre quebra das cadeias de polifosfato. Vidros preparados a partir de coacervatos mostram uma tendência de estabilidade maior para composições com valores de PCa mais baixos.

Uma mudança na metodologia convencional de preparação dos coacervatos de polifosfato de cálcio mostrou ser adequada para incorporar sólidos do tipo: CdS, WO_3 , Er_2O_3 e rodamina. Essa incorporação parece ocorrer por um rearranjo dos coacervatos de maneira a servir de matriz hospedeira mas mantendo a estrutura base polimerizada. Os resultados sugerem fortemente que o tamanho das partículas nos coacervatos é controlado em escala nanométrica como observado para o caso do CdS.

A preparação dos compósitos fosfosilicatos, apresentada no capítulo 4, revelou características interessantes para que filmes sejam preparados com polifosfato aproveitando as propriedades que esse polímero inorgânico apresenta em solução. O problema de estabilização de filmes foi em princípio solucionado pela utilização de um gel, formado a partir de um aminosilano, **solúvel** em água misturado ao sistema polifosfato- Eu^{3+} .

Vidros binários do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mostraram ser matrizes extremamente interessantes na preparação de guias de onda por troca iônica. O aumento do índice de refração nos vidros em função da troca iônica é indicativo de que a troca foi realizada com sucesso. O tempo de troca é um parâmetro importante na obtenção de um guia de onda e quando comparado à sistemas já estudados na literatura apresenta a vantagem de utilizar um tempo menor de trabalho. Isso torna esses vidros fortes candidatos como dispositivos para óptica integrada na forma de guia de onda planar. A estabilidade desses vidros é dependente da concentração de Nb_2O_5 na composição, essa dependência também foi observada para a cor e temperatura de fusão. A mudança da cor mostrou ser decorrente de uma variação no estado de oxidação do nióbio durante a preparação.



REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

7 – **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 CORBRIDGE, D. E. C. **An outline of its chemistry, biochemistry and uses.** 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 1995. 1205 p.
- 2 SOWERBY, D. B.; AUDREITH, L. F. Inorganic polymerization reaction. I. condensation polymerization. **J. Chem. Educ.**, v. 37, p. 2-10, 1960.
- 3 ROPP, R. C. **Inorganic polymeric glasses, studies in inorganic chemistry.** Amsterdam: Elsevier, 1992. v. 15. p. 317.
- 4 WILDER, J. A. **Sandia report – Sand76-1697.** Albuquerque: Sandia National Labs, Albuquerque, 1978.
- 5 BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 263, n. 1-4, p. 1-28, 2000.
- 6 HOPPE, U. A structural model for phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 195, n. 1-2, p. 138-147, 1996.
- 7 GUITEL, J. C.; TORDJMAN, I. Crystal-structure of lithium polyphosphate, LiPO_3 . **Acta Crystallogr.**, v. 32, p. 2960-2966, 1976.
- 8 DE JONG, H. G. B.; KRUYT, H. R. Coazervation (separation of colloidal systems into two liquid phases). **Kolloid Z.**, v. 50, p. 39-48, 1930.
- 9 OPARIN, A. I.; GLADILIN, K. L.; KIRPOTIN, D. B.; CHERTIBRIM, G. V.; ORLOVSKY, A. F. Coacervate drops with participation of polyphosphates and model of probiont division. **Dokl. Acad. Nauk. SSSR**, v. 232, n. 2, p. 485-488, 1977.
- 10 PICULELL, L.; LINDMAN, B. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer surfactant, and surfactant surfactant mixtures – similarities and differences. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 41, p. 149-178, 1992.
- 11 BALINOV, B.; OLSSON, U.; SÖDERMAN, O. Structural similarities between the I3 and bicontinuous cubic phases in the aot-brine system. **J. Phys. Chem.**, v. 95, n. 15, p. 5931-5936, 1991.
- 12 ROUX, D.; COULON, C.; CATES, M. E. Sponge phases in surfactant solutions. **J. Phys. Chem.**, v. 96, n. 11, p. 4174-4187, 1992.
- 13 LAUGHLIN, R. G. **In micelles, microemulsions and monolayers.** New York: Marcel Dekker, 1998. p. 73-99.
- 14 STREY, R.; JAHN, W.; PORTE, G.; BASSEREAU, P. Freeze-fracture electron-microscopy of dilute lamellar and anomalous isotropic (I3) phases. **Langmuir**, v. 6, n. 11, p. 1635-1639, 1990.
- 15 MENDER, F. M.; PERESYPKIN, A. V.; CARAN, K. L.; APKARIAN, R. P. A sponge morphology in an elementary coacervate. **Langmuir**, v. 16, n. 24, p. 9113-9116, 2000.

- 16 MENGER, F. M.; SYKES, B. M. Anatomy of a coacervate. **Langmuir**, v. 14, n. 15, p. 4131-4137, 1998.
- 17 GAYOTA, A. Theoretical study of microencapsulation. **Sci. Tech. Pharm.**, v. 10, n. 4, p. 141-157, 1981.
- 18 TAY, L. F.; KHOH, L. K.; LOH, C. S.; KHOR, E. Alginate chitosan coacervation in production of artificial seeds. **Biotech. Eng.**, v. 42, n. 4, p. 449-454, 1993.
- 19 MIYAZAWA, K.; YAJIMA, I.; KANEDA, I.; YANAKI, T. Preparation of a new soft capsule for cosmetics. **J. Cosmetics Sci.**, v. 54, n. 1, p. 239-252, 2000.
- 20 THOMASIN, C.; HO, N. T.; MERKLE, H. P.; GANDER, B. Drug microencapsulation by PLA/PLGA coacervation in the light of thermodynamics. 1. Overview and theoretical considerations. **J. Pharm. Sci.**, v. 87, n. 3, p. 259-269, 1998.
- 21 CHUKWA, A.; AGARWAL, S. P.; ADIKWU, M. U. S. T. P. Some properties of chloroquine phosphate and quinine hydrochloride microcapsules. **Pharm. Sci.**, v. 1, n. 2, p. 117-120, 1991.
- 22 WEINBRECK, F.; DE VRIES, R.; SCHROOYEN, P.; DE KRUIF, C. G. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 293-303, 2003.
- 23 YINGJIE, L.; DUBIN, L.; HAVEL, H. A.; EDWARDS, S. L.; DAUTZENBERG, H. Complex-formation between polyelectrolyte and oppositely charged mixed micelles – soluble complexes vs coacervation. **Langmuir**, v. 11, n. 7, p. 2486-2492, 1995.
- 24 BURGESS, D. J. Practical analysis of complex coacervate systems. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 140, n. 1, p. 227-238, 1990.
- 25 OVERBEEK, J. T. G.; VOORN, M. J. Symposium on biocolloid. Phase separation in polyelectrolyte solutions. Theory of complex coacervation. **J. Cell. Comp. Physiol.**, v. 49, n. 1, p. 7-26, 1957.
- 26 VEIS, A.; ARANYI, C. J. Phase separation in polyelectrolyte systems. 1. complex coacervates of gelatin. **J. Phys. Chem.**, v. 64, n. 9, p. 1203-1210, 1960.
- 27 NAKAJIMA, A.; SATO, H. Phase relationships of an equivalent mixture of sulfated polyvinyl alcohol and aminoacetylated polyvinyl alcohol in microsalt aqueous-solution. **Biopolymers**, v. 11, n. 7, p. 1345, 1972.
- 28 TAINAKA, K. Study of complex coacervation in low concentration by virial expansion method. 1. salt free systems. **J. Phys. Soc. Jpn**, v. 46, n. 6, p. 1899-1906, 1979.
- 29 TAINAKA, K. Effect of counterions on complex coacervation. **Biopolymers**, v. 19, n. 7, p. 1289-1298, 1980.

- 30 SAEGUSA, K.; ISHII, F. Triangular phase diagrams in the phospholipid-water-alcohol system for the preparation of lipid vesicles (liposomes) using the coacervation technique. **Langmuir**, v. 18, n. 16, p. 5984-5968, 2002.
- 31 UMEGAKI, T.; KANAZAWA, T. Viscosity behavior of coacervates of magnesium and calcium high polyphosphate. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 48, n. 5, p.1452-1454, 1975.
- 32 UMEGAKI, T.; NAKAYAMA, Y.; KANAZAWA, T. Thermal change of magnesium high polyphosphate coacervates. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 49, n. 8, p. 2105-2107, 1976.
- 33 UMEGAKI, T.; KANAZAWA, T. Degradation of magnesium and calcium high-polyphosphate coacervates. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 52, n. 7, p. 2124-2126, 1979.
- 34 GOMEZ, F. **Gestions d'un procede de vitrification de métaux à partir de coacervats de polyphosphates**. 1998. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Technologie de Compiègne, Compiègne, 1998.
- 35 GRÉGORIE, W. **Les verres mixtes de phosphates de zinc et d'argent: une solution pour l'émaille des métaux à température inférieure à 500°C**. 1999. 38 f. Dissertação (Processos Industriais) – Universidade de Technologie de Compiègne, Compiègne, 1999.
- 36 GRÉGORIE, W.; GÓMEZ, F.; VAST, P.; ANDRIES, V.; MARTINES, M.; MESSADDEQ, Y.; POULAIN, M. Preparation of zinc sodium polyphosphate glasses from coacervates precursors. Characterization of the obtained glasses, and their applications. **C. R. Chimie**, v. 5, n. 12, p. 899-906, 2002.
- 37 DEFFONTAINES, B.; DEFFONTAINES-FOUREZ, M.; VAST, P. Thermal evolution of phosphate material precursors obtained by polyphosphate coacervation – the CaO-MgO-Na₂O-P₂O₅ system. **Sil. Ind.**, v. 59, n. 3-4, p. 145-155, 1994.
- 38 BERTOLINI, M. **Deposição de vidros fosfatos sobre placas de titânio para aplicações médicas**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001
- 39 GRANDO, D. **Imobilização de fibras de amianto crisotila utilizando coacervatos de polifosfatos**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 40 FAPESP. Marco Antonio Utrera Martinez; Younes Messaddeq; Pierre Vast; Sidney José Lima Ribeiro. **Processo para tratamento de fibras de amianto, fibra de amianto tratada, produto e seus usos**. BR n. PI0205322-5, 27 dez. 2002.
- 41 MONTANARI, B.; VAST, P.; MARTINES, M. A. U.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Influence of the pH in the stability of the silver coacervate by vitreous precursors. **Eclet. Quim.**, v. 27, p. 305-315, 2002.

- 42 LIMA, E. C. D.; GALEMBECK, F. Thermoreversible gel formation from aqueous aluminum polyphosphate solutions. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 166, n. 2, p. 309-315, 1994.
- 43 LIMA, E. C. O.; NETO, J. M. M.; FUJIWARA, F. Y.; GALEMBECK, F. Aluminum polyphosphate thermoreversible gels: A study by P-31 and Al-27 NMR spectroscopy. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 176, n. 2, p. 388-396, 1995.
- 44 MASSON, N. C.; DE SOUZA, E. F.; GALEMBECK, F. Calcium and iron(III) polyphosphate gel formation and aging. **Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects**, v. 121, n. 2-3, p. 247-255, 1997.
- 45 FURIE, B. C.; FURIE, B. Interaction of lanthanide ions with bovine factor-x and their use in affinity chromatography of venom coagulant protein of viper-a-russelli. **J. Biol. Chem.**, v. 250, n. 2, p. 601-608, 1975.
- 46 HIGHSMITH, S. R.; HEAD, M. R. Tb³⁺ binding to Ca²⁺ and Mg²⁺ binding-sites on sarcoplasmic-reticulum atpase. **J. Biol. Chem.**, v. 258, n. 11, p. 6858-6862, 1983.
- 47 CHAPUS, C.; KERFELEC, B.; DIMICOLI, J. L. Binding of terbium and of an elastase inhibitor to bovine pancreatic subunit-iii, an inactive protease-e. **J. Biol. Chem.**, v. 265, n. 7, p. 3726-3730, 1990.
- 48 MISRA, S. N.; SOMMERER, S. O. Absorption-spectra of lanthanide complexes in solution. **Appl. Spectrosc. Rev.**, v. 26, n. 3, p. 151-202, 1991.
- 49 HADAD, N.; ZABLES, A. C.; ABRAMSON, J. J.; SHOHAN, B. V. Ca²⁺ binding-sites of the ryanodine receptor Ca²⁺ release channel of sarcoplasmic-reticulum-low-affinity binding site(s) as probed by terbium fluorescence. **J. Biol. Chem.**, v. 269, n. 40, p. 24864-24869, 1994.
- 50 JÄGER, C.; HARTMANN, P.; WITTER, R.; BRAUN, M. Neu 2D NMR experiments for determining the structure of phosphate glasses: a review. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 263, n. 1-4, p. 61-72, 2000.
- 51 ALAM, T. M.; BROW, R. K. Local structure and connectivity in lithium phosphate glasses: a solid-state P-31 MAS NMR and 2D exchange investigation. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 223, n. 1-2, p. 1-20, 1998.
- 52 FLETCHER, J. P.; KIRKPATRICK, R. J.; HOWELL, D.; RISBUD, S. H. P-31 magic-angle-spinning nuclear-magnetic-resonance spectroscopy of calcium-phosphate glasses. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 89, n. 17, p. 3297-3299, 1993.
- 53 FAYON, F.; MASSIOT, D.; SUZUY, A. K.; PRICE, D. L. P-31 nmr study of magnesium phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 283, n. 1-3, p. 88-94, 2001.
- 54 BROW, R. K.; PHIFER, C. C.; TURNER, G. L.; KIRKPATRICK, R. J. Cation effects on P-31 MAS NMR chemical-shifts of metaphosphate glasses. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 74, n. 6, p. 1287-1290, 1991.

- 55 BELKÉBIR, A.; ROCHA, J.; ESCULCAS, A. P.; BERTHET, P.; GILBERT, B.; GABELICA, Z.; LLABRES, G.; WIJKEN, F.; RULMONT, A. Structural characterisation of glassy phases in the system Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ by MAS and solution NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy. **Spectrochim. Acta-Part A**, v. 55, n. 7-8, p. 1323-1336, 2000.
- 56 BELKÉBIR, A.; ROCHA, J.; ESCULCAS, A. P.; BERTHET, P.; POISSON, S.; GILBERT, B.; GABELICA, Z.; LLABRES, G.; WIJKEN, F.; RULMONT, A. Structural characterization of glassy phases in the system Na₂O-Ga₂O₃-P₂O₅ by MAS and solution NMR and vibrational spectroscopy. II. Structure of the phosphate network. **Spectrochim. Acta – Part A**, v. 56, n. 3, p. 423-434, 2000.
- 57 SAOUT, G. L.; FAYON, F.; BESSADA, C.; SIMON, P.; BLIN, A.; VAILLS, Y. A multispectroscopy study of PbO_xZnO_{0.6-x}(P₂O₅)_(0.4) glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 293-295, p. 657-662, 2001.
- 58 RULMONT, A.; CAHAY, R.; LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M.; TARTE, P. Vibrational spectroscopy of phosphates – some general correlations between structure and spectra. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. 28, n. 1, p. 2007-2019, 1991.
- 59 MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 240, n. 1-3, p. 144-153, 1998.
- 60 EFIMOV, A. M. IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the 2ZnO center dot P₂O₅-2Me(2)O center dot P₂O₅ join (Me being Na and Li). **J. Non-Cryst. Solids**, v. 209, n. 3, p. 209-226, 1997.
- 61 DAYANAND, C.; BHIKSHAMAIH, G.; TYAGARAJU, J.; SALAGRAM, M.; MURTHY, A. S. R. K. Structural investigations of phosphate glasses> A detailed infrared study of the x(PbO)-(1-x)P₂O₅ vitreous system. **J. Mat. Sci.**, v. 31, n. 8, p.1945-1967, 1996.
- 62 MARTIN, S. Review of the structure of phosphate-glasses. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. 28, n. 1, p. 163-205, 1991.
- 63 SOBHA, K. C.; RAO, K. J. Investigation of phosphate glasses with the general formula A(x)B(y)P(3)O(12) where A=Li, Na or K and B=Fe, Ga, Ti, Ge, V, or Nb. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 201, n. 1-2, p. 52-65, 1996.
- 64 EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. E.; EHRT, D.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A. Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ fluoride phosphate and phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 240, n. 1-3, p. 66-78, 1998.
- 65 HEIDEPRIEM, H. E.; EHRT, D. Tb³⁺ f-d absorption as indicator of the effect of covalency on the Judd-Ofelt Omega(2) parameter in glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 248, n. 2-3, p. 247-252, 1999.

- 66 THORSNESS, C. B.; SURATWALA, T. I.; STEELE, R. A.; CAMPBELL, J. H.; HAYDEN, J. S.; PUCILOWSKI, S. A.; SUZUKI, K. Dehydroxylation of phosphate laser glass. **SPIE – Inorg. Opt. Mater. II**, v. 4102, p. 175-194, 2000.
- 67 SURATWALA, T. I.; STEELE, R. A.; WILKE, G. D.; CAMPBELL, J. H.; TAKEUCHI, K. Effects of OH content, water vapor pressure and temperature on sub-critical crack growth in phosphate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 263, n. 1-4, p. 213-227, 2000.
- 68 MORENA, R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 263, n. 1-4, p. 382-387, 2000.
- 69 DE JAGER, H. J.; HEYNS, A. M. Study of the hydrolysis of solution polyphosphate in water using Raman spectroscopy. **Appl. Spectr.**, v. 52, n. 6, p. 808-814, 1998.
- 70 KURA, G.; TSUKUDA, T. Effect of cooper(ii), nickel(ii) and aluminum(iii) ions on the htdrolysis rates of inorganic condensed phosphate oligomers. **Polyhedron**, v. 12, n. 8, p. 865-870, 1993.
- 71 KURA, G. Alkaline-hydrolysis of linear tetrphosphate, hexaphosphate and octaphosphate. **Polyhedron**, v. 9, n. 17, p. 2177-2179, 1990.
- 72 KURA G. Hydrolysis reaction of inorganic cyclophosphate at various acid strengths. **Polyhedron**, v. 6, n. 3, p. 51-53, 1987.
- 73 KURA, G. Study of cation effects on inorganic cyclophosphates hydrolysis in aqueous-solutions. **Polyhedron**, v. 6, n. 10, p.1863-1867, 1987.
- 74 SPANHEL, L.; HAASE, M.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 109, n. 19, p. 5649-5655, 1987.
- 75 FOJTIK, A.; WELLER, H.; KOCH, U.; HENGLEIN, A. Photo-chemistry of colloidal metal sulfides. 8. photo-physics of extremely small CdS particles-q-state CdS and magic agglomeration numbers. **Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.**, v. 88, n. 10, p. 969-977, 1984.
- 76 SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A. Sybthesis of porous quantum-size CdS membranes – photoluminescence phase-shft and demodulation measurements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 11, n. 6, p. 2278-2284, 1990.
- 77 SALATA, O.; DOBSON, P. J.; SABESAN, S.; HULL, P.J.; HUTCHISON, J. L. Preparation of nanoparticles CdS films suitable for opto-electronic device applications. **Thin Solid Films**, v. 288, n. 1-2, p. 235-238, 1996.
- 78 VAN DIJKEN, A.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. Size selective photoetching of nanocrystalline CdS particles. **Chem. Phys. Lett.**, v. 269, p. 494-499, 1997.

79 LIPOVSKII, A. A.; KOLOBKOVA, E. V.; YAKOVLEV, I. E.; NOKONOROV, N. V.; PETRIKOV, V. D.; SITNIKOVA, A. A. Cadmium sulfide-selenide doped glasses: silicate and phosphate glass matrices. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 221, n.1, p. 18-26, 1997.

80 LIPOVSKII, A. A.; KOLOBKOVA, E. V.; PETRIKOV, V. Formation of ii-vi nanocrystals in a novel phosphate glass. **J. Crystal Growth**, v. 185, p. 365-369, 1998.

81 HE, Q.; LAFRENIERE, S.; AJAFI, S. I.; HONKANEN, S. Rare-earth (Nd³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺)- doped aluminum phosphate sol-gel films. **SPIE – Integ. Opt. Circuits II**, v. 1794, p. 303-308, 1992.

82 HE, Q.; NAJAFI, S. I.; HONKANEN, S. Investigation of new waveguide configuration for laser and amplifier applications using rare-earth aluminum phosphate films. **SPIE – Integ. Opt. Circuits II**, v. 1794, p. 309-315, 1992.

83 LOU, L.; MUGNIER, J.; BAHTAT, M.; SIMONI, E.; BRANDEL, V.; GENET, M. Thorium phosphate xerogel thin film light guide. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 171, n. 2, p. 115-122, 1994.

84 RAMASWAMY, R. V.; SRIVASTAVA, R. Ion-exchanged glass wave-guide – a review. **J. Lightwave Technol.**, v. 6, n. 6, p. 984-1002, 1988.

85 IZAWA, T.; NAKAGOME, H. Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates. **Applied Phys. Lett.**, v. 21, n. 12, p. 584, 1972.

86 HONKANEN, S.; NAJAFI, S. I.; POYHONEN, P.; ORCEL, G.; WANG, W. J.; CHROSTOWSKI, J. Silver-film ion-exchanged singlemode waveguides in er doped phosphate-glass. **Elect. Lett.**, v. 27, n. 23, p.2167-2168, 1991.

87 BARBOSA, L. C.; ARANHA, N.; ALVES, O. L.; SRIVASTAVA, R. Ag⁺-Na⁺ exchanged waveguides from molten salts in a chemically durable phosphate glass. **Elect. Lett.**, v. 32, n. 20, p. 1919-1920, 1996.

88 VEASEY, D. L.; FUNK, D.S.; PETERS, P. M.; SANFORD, N. A.; OBARSKI, G. E.; FONTAINE, N.; YOUNG, M.; PESKIN, A. P.; LIU, W. C.; WALTER, S. N. H.; HAYDEN, J. S. Yb/Er-codoped and Yb-doped waveguide lasers in phosphate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 263, n. 1-4, p. 369-381, 2000.

89 SORBELLO, G.; TACCHEO, S.; MARANO, M.; MARANGONI, M.; OSELLAME, R.; RAMPONI, R.; LAPORTA, P. Comparative study of Ag-Na thermal and field-assisted ion exchange on Er-doped phosphate glass. **Opt. Mat.**, v. 17, n. 32, p. 425-435, 2001.

90 CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single-crystal LaF₃. **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.

91 HORROCKS, W. D. JR.; SUDNICK, D. R. Lanthanide ion probes of structure in biology – laser induced luminescence decay constant provide a direct measure of the

number of metal-coordinated water-molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, n. 2, p. 334-340, 1979.

92 SUPKOWSKI, R. M.; HORROCKS, W. D. JR. Displacement of inner-sphere water molecules from Eu³⁺ analogues of Gd³⁺ MRI contrast agents by carbonate and phosphate anions: Dissociation constants from luminescence data in the rapid-exchange limit. **Inorg. Chem.**, v. 38, n. 24, p. 5616-5619, 1999.

93 COLTHUP, N. B. Spectra-structure correlations in the infra-red region. **J. Opt. Soc. Am.**, v. 40, n. 6, p. 397-400, 1950.

94 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and compounds**. New York: Wiley-Interscience, 1970. p. 117.

95 DAYANAND, C.; BHIKSHAMAIAH, G.; JAYA, T. V.; SALAGRAM, M.; MURTHY, A. S. R. K. Review structural investigations of phosphate glasses: a detailed infrared stud of the x(PbO)-(1-x)P₂O₅ vitreous system. **J. Mat.Sci.**, v. 31, p. 1945-1967, 1996.

96 SHIH, P. Y.; DING, J. Y.; LEE, S. Y. ³¹P MAS-NMR and FTIR analyses on the structure of CuO-containing sodium poly- and meta-phosphate glasses. **Mater. Chem. Phys.**, v. 80, p. 391-396, 2003.

97 BROW, R. K.; TALLANT, D. R.; MYERS, S. T.; PHIFER, C. C. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 191, p. 45-55, 1995.

98 CORBRIDGE, D. E. Infrared analysis of phosphorus compds. **J. Appl. Chem.**, v. 6, p. 456-465, 1956.

99 BARTHOLOMEW, R. F. Structure and properties of silver phosphate glasses – Infrared and visible spectra. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 7, n. 3, p. 221-235, 1972.

100 ALMEIDA, R. M.; MACKENZIE, J. D. Infrared-absorption and structure of chlorophosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 40, n. 1-3, p. 535-548, 1980.

101 WAKI, H.; HANTANO, M. The protonation constant and ³¹P NMR of tetrapolyphosphates, pentapolyphosphates, hexapolyphosphates and heptapolyphosphates. **Polyhedron**, v. 1, n. 1, p. 69-75, 1982.

102 HOPPE, U. Short-range order of phosphate glasses studied by a difference approach using X-ray diffraction results. **J. Non-Cryst.**, v. 183, n. 1-2, p. 85-91, 1995.

103 OLIVEIRA, L. F. C.; OLIVEIRA, C. I. R. Caracterização espectrocópica de coacervato dopado com íons oxocarbônicos. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 26, 2003, Poços de Caldas. **Livros de Resumos...**São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2003. QM 077.

104 MARTIN, S. W. Review of the structures of phosphate glasses. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. 28, p. 163-205, 1991.

105 ROUSSEAU, F.; POISINGNON, C.; GARCIA, J.; POPALL, M. Polycondensation of aminosilanes in methanol. **Chem. Mater.**, v. 7, n. 5, p. 828-839, 1995.

106 FREY, S. T.; HORROCKS, W. D. On correlating the frequency of the f-7(0)-]d-5(0) transition in Eu(3+) complexes with the sum of nephelauxetic parameters for all of the coordinating atoms. **Inorg. Chim. Acta**, v. 229, n. 1-2, p. 383-390, 1995.

107 NOLL, W. **Chemie und technologie der silicone**. Weinheim: Verlag Chemie. 1960. 460 p.

108 OGASAWARA, T.; YONEHARA, H.; OKABAYASHI, H.; O'CNOR, C. J. Raman scattering study of 'polyaminopropylsiloxane' aggregates and conformational change of aminopropylsilyl segments. **Colloids Surf. A: Phys. Eng Aspects**, v. 168, n. 2, p. 147-158, 2000.

109 ALEKSANDROV, A. I.; BUBNOV, N. N.; PROKOF'VEV, A. I. Stabilization of elements unusual oxidation states and temperature-reversible dynamics of electron pairs in oxide glasses. EPR-investigation. **Appl. Magn. Reson.**, v. 9, p. 251-266, 1995.

110 CHIANG, K. S. Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes. **J. Lightwave Technol.**, v. 3, n. 2, p. 385-391, 1985.
