

ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPOSTOS DE LANTANÍDEOS TETRAHIDRATADOS

Orientador: Prof. Genivaldo Júlio Perpétuo^{*+}

Co-orientador: Prof. Carlos Joel Franco^{*}

Candidato: Erildo Dorico

⁺ REDEMAT – Rede Temática em Engenharia de Materiais
CETEC – UEMG – UFOP

^{*} Departamento de Física
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Universidade Federal de Ouro Preto

Ouro Preto, abril de 2005

Agradecimentos

- Aos meus orientadores, Genivaldo Perpétuo e Carlos Joel, pelo exemplo, presteza e confiança;
- Aos professores que contribuíram para o trabalho experimental: Antônio Doriguetto, Nivaldo Speziali e Geraldo Magela da Costa; Kátia Novack e Nelcy Della Santina; André Barros Cota e Maria Teresinha Caruso;
- Aos amigos Romuel, Carlos Felipe e Raquel, Luiz Martins, Américo Tristão, Hélio Verona, Marco Aurélio, Maria Auxiliadora e Marcos Antônio;
- Aos professores André Barros Cota e Fernando Gabriel da Silva Araújo pelo acolhimento no programa da REDEMAT;
- Aos demais amigos que não estiveram envolvidos diretamente com este trabalho.
- Aos meus irmãos e à Janine, pelo apoio.

Aos meus pais, Antônio Dorico e
Rita Coelho, por todo amor e
dedicação.

ABSTRACT

This paper is devoted to the structural analysis of lanthanide compounds with general formula $RbLSTH$, with $L = Nd; Eu$, $S=(SO_4)_2$ and $TH=4H_2O$. Crystals obtained from these compounds are known to undergo thermotropic phase transitions. However, the structural phases involved are not completely characterized. Due to the lack of information concerning the thermodynamical behavior of the title compounds, we expect that the simultaneous employment of different experimental techniques can help us to elucidate some structural aspects of these crystals in a wide range of temperature. Working along these lines we have used X-ray single crystal structural analysis, thermal analysis and FTIR spectroscopy to characterize experimentally crystalline samples of these materials.

Keywords: phase transition, crystal growth, lanthanide compounds, X-ray diffraction, thermal analysis.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas propriedades estruturais e térmicas de compostos da família RbLSTH, onde L = Nd; Eu, S=(SO₄)₂ e TH=4H₂O. Revisão bibliográfica mostrou que cristais desta família apresentam transições de fase estruturais termotrópicas, onde as respectivas estruturas e as propriedades físicas não estão completamente caracterizadas. Descreveremos a metodologia científica utilizada: o método de crescimento de cristais por solução, empregada para crescer os cristais; análise estrutural por difração de raios X; análise térmica convencional e espectroscopia no infravermelho. Apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos, comparando com aqueles descritos na literatura científica.

Palavras-chave: Transições de Fase, Crescimento de Cristal, Lantanídeos, Difração de Raios X e Análises Térmicas.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1: Transições de fase de (a) segunda ordem e (b) primeira ordem.....	3
Fig. 3.1: Sequência de trabalhos efetuados.....	6
Fig. 3.2: Curvas de solubilidade $C_s(T)$ e regiões metaestáveis (Ostwald-Meiers) entre $C_s(T)$ e $C_{crit}^{[16]}$. Pode-se alcançar a curva de saturação crítica de cristalização espontânea por resfriamento da solução ao longo da linha (1), sem perda de solvente; pela evaporação isotérmica indicada pela linha (2), ou ainda por um processo de evaporação e resfriamento indicados pela linha (3). O caminho mais adequado depende da forma da curva real de solubilidade de um composto.....	8
Fig. 3.3: Solubilidade em água versus temperatura, $C_s(T)$, para dissulfato de alumínio potássio, cloreto de sódio e sulfato de sódio + sulfato de sódio de decahidrato. Note a dobra da curva de solubilidade do Na_2SO_4 na fronteira entre regiões de fronteira entre regiões de estabilidade do sal em água e o decahidrato ^[16]	10
Fig. 3.4: Vetores de rede de uma estrutura cristalina tridimensional genérica.....	16
Fig. 3.5: Representação da simetria translacional de um cristal fictício com dois átomos distintos por célula unitária ^[18]	16
Fig. 3.6: Redes de Bravais.....	17
Fig. 3.7: Representação do fenômeno de difração por dois centros espalhadores. Se a diferença de caminho óptico vale $\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = n\lambda$, n inteiro, a interferência é construtiva.....	18
Fig. 3.8: (a) Modelo para a interferência duas ondas espalhadas por uma família de planos cristalográficos; (b) lei de Bragg no espaço recíproco.....	19
Fig. 3.9: Fator de espalhamento atômico para alguns elementos químicos ^[19]	21
Fig. 3.10: Elipsóide representando tensores de deslocamento térmico atômico ^[19]	23
Fig. 3.11: Difração de raios X pelos quatro átomos de uma malha cfc: ocorre extinção sistemática da reflexão (100).....	25
Fig. 3.12: Diagrama de blocos da termobalança ^[23]	28
Fig. 3.13: Representação de curva TG de estágio único ^[23]	29
Fig. 3.14: Comparação entre as posições dos picos das curvas TG e DTG simultâneas ^[23] .	29

Fig. 3.15: (a) Variação da temperatura da amostra (T_A) e da referência (T_R); (b) variação da diferença de temperatura $T_A - T_R$. Os picos endotérmicos no ciclo de aquecimento (picos negativos no termograma), indicam que a amostra está recebendo energia, no resfriamento a amostra libera energia (processo exotérmico) e os picos são positivos.....	30
Fig. 3.16: Diagrama esquemático do aparato clássico de DTA. Os conjuntos da amostra e da referência são aquecidos por uma única fonte de calor, com taxa de aquecimento programada, e a eventual diferença de temperatura será registrada pelos termopares ^[23]	31
Fig. 3.17: Termograma típico de uma DTA, com destaque para as irregularidades da forma do termograma.....	32
Fig. 3.18: Termograma de DTA para o enxofre e os pontos de ocorrência de transições de fase ^[24]	32
Fig. 3.19: Esquema de um termograma diferencial mostrando alguns tipos de alteração que podem ocorrer em polímeros.....	33
Fig. 3.20: (a) Diagrama básico de um DSC e sensores de temperatura; (b) Forno de DSC com amostra(A) e referência (B) ^[27]	34
Fig. 3.21: DSC de compensação de potência . A-amostra, R-referência 1- e 2 – aquecedores dos microfornos ^[25]	34
Fig. 3.22: Componentes de um DSC do tipo cilindro: A-amostra, R- referência, 1- recipiente, 2-termopar, 3 – forno, 4-tampa,5- controlador e programador ^[25]	35
Fig. 3.23: Componentes básicos de um DSC de fluxo de calor do tipo disco. 1-disco, 2-forno,3-tampa,4-sensores de temperatura, controlador e programador ^[25]	35
Fig. 3.24: Efeito do suporte da amostra na curva TG para $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, em atmosfera de N_2 ^[25]	36
Fig. 3.25: Efeito do suporte da amostra na curva TG para $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, em atmosfera de CO_2 ^[25]	37
Fig. 3.26: Curvas TG do $Sm(CH_3SO_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ obtidas em atmosfera de ar (50ml/min), para taxas de aquecimento de 2,5; 5; 10; 20 e 40°C/min ^[31]	38
Fig. 3.27: Curvas DSC para diferentes taxas de aquecimento do composto $Sm(CH_3SO_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, em atmosfera de dinâmica de ar ^[31]	38
Fig. 3.28: Curva TG para diferentes formas de amostras de polímeros (PMMA-polimetacrilato de metila) ^[23]	39
Fig. 3.29: Modos normais de vibração da água.....	41
Fig 3.30: Interferômetro de Michelson do espectroscópio de infravermelho (FTIR). No esquema o feixe que chega ao detector está separado apenas para melhor visualização, pois a medida real do detector é a interferência provocada pela superposição dos dois feixes.....	42

Fig. 4.1: Comportamento da solubilidade dos sais empregados para crescer os cristais utilizados neste trabalho.....	45
Fig. 4.2: Amostras de $\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas no laboratório de crescimento de cristais do DEFIS/UFOP na proporção de 3:1 e crescidas á temperatura de 30°C	48
Fig. 4.3: Amostras de $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas no laboratório de crescimento de cristais do DEFIS/UFOP na proporção de 3:1 e crescidas á temperatura de 30°C	48
Fig. 4.4: Coordenação do átomo Nd por átomos de oxigênio do grupo SO_4 e de moléculas de água (Ow1, Ow2 e Ow3) à temperatura ambiente no composto $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	55
Fig. 4.5: Coordenação do átomo Eu por átomos de oxigênio do grupo SO_4 e de moléculas de água (Ow1, Ow2 e Ow3) à temperatura ambiente no composto $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57
Fig. 4.6: Representação esquemática das ligações de hidrogênio apresentadas na tabela 4.15. As linhas tracejadas apontam para o receptor.....	60
Fig. 4.7: Gráficos de TG e DTG para as amostras compostas por neodímio e európio, respectivamente.....	62
Fig. 4.8: Curva de perda de massa. Podemos considerar que a liberação de massa ocorre em dois estágios durante tratamento térmico controlado- DEQUI/UFOP.....	63
Fig. 4.9: Perda de massa do composto de neodímio; a liberação de massa ocorre em um único estágio contínuo durante tratamento térmico controlado- Depto. de Química/UFMG.....	64
Fig. 4.10: Relação entre massa de água desprendida durante tratamento térmico pela molaridade da água.....	65
Fig. 4.11: Curvas TG-DTA simultâneas para a mostra do composto de neodímio, Depto. de Química/UFMG.....	66
Fig. 4.12: Resultados de perda de massa para amostra de európio – DEQUI/UFOP.....	67
Fig. 4.13: Resultados de perda de massa para amostra de európio – Depto. de Química/UFMG.....	67
Fig. 4.14: Curvas TG-DTA simultâneas para a mostra do composto de európio, Depto. de Química/UFMG.....	68
Fig. 4.15: Curvas TG-DTA simultâneas para a mostra do composto de Samário – Depto. de Química /UFMG.....	70
Fig. 4.16: Resultados de perda de massa para o composto de samário – Depto. de Química / UFMG.....	

	70
Fig. 4.17: Resultados de perda de massa para amostra de samário – DEQUI/UFOP.....	71
Fig. 4.18: Medidas de DSC nos cristais de neodímio, samário e európio realizadas em atmosfera de nitrogênio, com aumento de temperatura à taxa de 10 ⁰ C/min	73
Fig. 4.19: Medidas de DSC realizadas no cristal de neodímio em dois laboratórios diferentes.....	75
Fig. 4.20: Medida de DSC no cristal RbNd(SO ₄) ₂ .4H ₂ O. Variação de temperatura 10 ⁰ C/min.	76
Fig. 4.21: Espectro FTIR do composto RbEuSTH: diferentes concentrações da amostra, à mesma temperatura, só ocorre alteração nas intensidades das bandas, não das suas disposições.	77
Fig. 4.22: Espectro FTIR do composto RbNdSTH à temperatura ambiente.....	78
Fig 4.23: Espectro FTIR para amostra de RbNdSTH, à temperatura ambiente, após diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	79
Fig. 4.24: Espectro FTIR para amostra de RbEuSTH, à temperatura ambiente, após diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	80
Fig. 4.25: Região de dobramento da água para cristal RbEuSTH.....	80
Fig. 4.26: Região selecionada referente aos modos de estiramento das moléculas de água do cristal de RbEuSTH.....	81

LISTA DE TABELAS

TABELA I.1: Temperaturas de transição em cristais da família $RbL(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, onde $L = Nd, Eu, Sm$ ^[7,8]	2
TABELA III.1: Relação entre sistema cristalino e parâmetros de rede	15
TABELA IV.1: Valores de solubilidade e temperatura de sulfatos de lantanídeos.....	44
TABELA IV.2: Relação entre as massas dos compostos para síntese de amostras.....	47
TABELA IV.3: Coloração das amostras cristalinas sintetizadas.....	48
TABELA IV.4: Configuração eletrônica dos átomos das amostras.....	49
TABELA IV.5: Relação entre cores e número de elétrons desemparelhados.....	50
TABELA IV.6: Variação dos parâmetros de rede da estrutura dos compostos (a) $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ e (b) $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, sob resfriamento (1 °C/min).....	52
TABELA IV.7: Detalhes do refinamento da estrutura do composto $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura ambiente	53
TABELA IV.8: Detalhes do refinamento (isotrópico) da estrutura do composto $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura de 120K.....	53
TABELA IV.9: Detalhes do refinamento da estrutura do composto $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura ambiente.....	54
TABELA IV.10: Detalhes do refinamento da estrutura do composto $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura de 120K.....	54
TABELA IV.11: Comprimentos de ligação(Å) e ângulos de ligação(°) no composto $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura ambiente.....	55
TABELA IV.12: Distâncias (Å) Nd-O e Rb-O (temperatura ambiente).....	56
TABELA IV.13: Comprimentos de ligação(Å) e ângulos de ligação(°) no composto $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura ambiente.....	57
TABELA IV.14: Distâncias (Å) Eu-O e Rb-O (temperatura ambiente).....	58
TABELA IV.15: Geometria das ligações de hidrogênio na estrutura $RbNdSTH$ à temperatura ambiente: átomos de oxigênio da molécula de água, Ow3 e Ow4, atuam como doadores ou receptores; Ow1 e Ow2 atuam apenas como doadores. Átomos de oxigênio de grupos sulfato, O1, O2, O3 e O7, atuam como receptores. Ow1, Ow2 e Ow3 coordenam o lantanídeo; Ow4 o átomo de rubídio.....	59

TABELA IV.16: Massas moleculares e percentuais das massas moleculares de cada grupo no composto RLSTH.....	62
TABELA IV.17: Resultados de perda de massa de um mesmo composto por termogravimetria executada em dois diferentes laboratórios.....	65
TABELA IV.X18: Resultados de perda de massa do composto RbEu (SO ₄) ₂ .4H ₂ O por termogravimetria executada em dois diferentes laboratórios.....	69
TABELA IV.19: Cinética de decomposição da amostra do composto de európio.....	69
TABELA IV.20: Resultados de perda de massa do composto de samário por termogravimetria executada em dois diferentes laboratórios.....	71
TABELA IV.21: Cinética de decomposição da amostra do composto de samário.....	72
TABELA IV.22: Resultados de temperaturas de transição de fase obtidas por DSC e por RPE.....	74

SUMÁRIO

	página
Capítulo 1: Introdução e Revisão Bibliográfica.....	1
Capítulo 2: Objetivos.....	5
Capítulo 3: Metodologia.....	6
3.1 Crescimento De Cristais.....	7
3.1.1 Curvas de Solubilidade.....	7
3.1.2 Fenômeno da Nucleação.....	11
3.1.3 Método de Solução.....	14
3.2 Análise Estrutural por Difração de Raios X.....	15
3.2.1 Simetria em Cristais.....	15
3.2.2 O Espaço Físico e o Espaço Recíproco.....	17
3.2.3 Difração de Raios X.....	18
3.2.4 Espalhamento por um Átomo.....	19
3.2.5 Fator de Estrutura.....	23
3.2.6 Determinação de Estruturas Monocristalinas.....	26
3.3 Análises Térmicas.....	28
3.3.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	28
3.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	30
3.3.3 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	33
3.3.4 Fatores Que Interferem na Forma do Termograma.....	36
3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	39
3.4.1 Modos Normais de Vibração.....	40
3.4.2 O Espectrômetro.....	41
3.4.3 Modos Vibracionais das Moléculas de Água.....	43
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	44
4.1 Preparação das Amostras.....	44
4.2 Análise Estrutural.....	51
4.3 Influência das Ligações de Hidrogênio na Estabilidade das Estruturas.....	59
4.4 Análises Térmicas.....	61
4.4.1 Medidas de TG e DTA.....	61
4.4.1.1 RbNd (SO ₄) ₂ .4H ₂ O	63

4.4.1.2 RbEu (SO ₄) ₂ .4H ₂ O	66
4.4.1.3 RbSm (SO ₄) ₂ .4H ₂ O	69
4.4.2 Experimentos de DSC.....	72
4.4.2.1 Região de baixa temperatura T < 50 °C.....	73
4.4.2.2 Região de alta temperatura T > 30 °C.....	75
4.5 Análise no Infravermelho – FTIR.....	76
Capítulo 5: Conclusões.....	82
Referências Bibliográficas.....	84

1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta pesquisa tem como base uma cooperação científica entre o Laboratório de Crescimento de Cristais – Departamento de Física – UFOP, com outros pesquisadores da UFOP, UFMG e USP / São Carlos - SP, onde vários pesquisadores trabalham com amostras cristalinas, com aplicações diversas, mas com uma característica comum que é a investigação de materiais utilizando métodos físicos e químicos de investigação, sobressaindo o estudo de transições de fase estruturais e a caracterização estrutural de compostos sólidos cristalinos. As análises das amostras, dependendo da sua natureza, foram realizadas nos laboratórios da UFOP ou naqueles das instituições colaboradoras.

No presente estudo utilizamos a técnica experimental difração de raios X em amostras monocristalinas para análise estrutural de compostos da família cristalográfica RbLSTH (onde L = Nd, Eu; S=(SO₄)₂; TH =4H₂O) sob diferentes condições de temperatura. Além disso, foram utilizados métodos físicos (difração de raios X, FTIR) e análises térmicas (DSC, TG, DTA), com o objetivo de se estudar o comportamento de propriedades físicas e químicas destes materiais, sensíveis às transições de fase estruturais.

A motivação para a realização deste trabalho deve-se à presença, nesses cristais, de fenômenos que não estão completamente caracterizados, como a presença de transições de fases, a simetria e a estrutura das fases envolvidas; à facilidade de se crescer cristais desses materiais por solução aquosa; à possibilidade destes materiais, em particular o composto RbEuSTH, de apresentar luminescência e que pode ser usado como marcador; e à disponibilidade, nos laboratórios da UFOP e das instituições cooperadoras, de técnicas capazes de fornecer informações adicionais para a compreensão destes materiais. A seguir apresentamos uma revisão bibliográfica atualizada desta classe de compostos.

Transições de fase estruturais têm sido estudadas em uma grande variedade de materiais por métodos teóricos e experimentais^[1,2] com o objetivo de se compreender as suas propriedades físicas e determinar aplicações tecnológicas dos mesmos. Numa transição de fase estrutural pelo menos uma propriedade física (calor específico, constante dielétrica, polarização elétrica, magnetização, susceptibilidade magnética, etc.) apresenta uma descontinuidade no seu comportamento térmico. Assim ao estudarmos a dependência de uma destas propriedades com a temperatura podemos identificar a ocorrência das transformações estruturais. Em muitos casos, propriedades físicas e químicas das fases acima e abaixo do ponto crítico (T_c) não podem ser entendidas sem um detalhado conhecimento da estrutura do

material. A estrutura cristalográfica de um cristal (simetria da célula unitária e posições atômicas) pode ser determinada por técnicas de difração de raios X^[3,4].

Cristais da família RbLSTH, L=Nd, Eu, Pr e Sm, têm sido investigados através de técnicas como difração de raio X^[5,6], ressonância paramagnética eletrônica – RPE^[7,8,], medidas calorimétricas^[6] e espectroscopia no infravermelho^[6]. Os estudos de RPE mostram que os cristais desta família apresentam pelo menos uma transição de fase estrutural acima de 4,2 K, conforme indicado pela TABELA I.1.

TABELA I.1: *Temperaturas de transição em cristais da família RbL(SO₄)₂·4H₂O, onde L = Nd, Eu, Sm^[7,8].*

Ordem da Transição	RbNd (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O				RbEu (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O		RbSm (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
	1 ^a		2 ^a		1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
T _c (K)	72,1	178,5	219,5	250,0	79,4	230,5	70,3	232,0
T _c (°C)	-201,1	-94,7	-53,7	-23,2	-193,8	-42,7	-202,9	-41,2

A ordem de uma transição de fase estrutural é definida a partir do comportamento de uma grandeza física (polarização espontânea, magnetização, deformação espontânea, etc)^[9,10] denominada parâmetro de ordem, em função da temperatura. De um modo geral o parâmetro de ordem é nulo acima da temperatura crítica e apresenta um valor diferente de zero abaixo desta. A forma como o parâmetro de ordem muda com a temperatura é que caracteriza a transição como sendo de primeira ou de segunda ordem. Assim, na transição de primeira ordem o parâmetro de ordem apresenta uma descontinuidade na temperatura crítica, isto é, varia abruptamente de um valor geralmente nulo para um valor diferente de zero^[11]. Na transição de segunda ordem o parâmetro de ordem começa a exibir um valor pequeno na temperatura de transição e aumenta progressivamente até atingir um patamar a partir do qual sua variação com a temperatura é muito pequena, conforme ilustrado nas figuras 1.1(a) e 1.1(b).

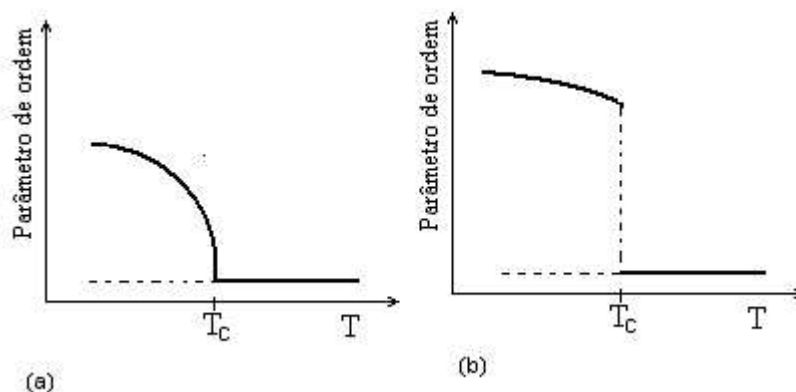


Fig. 1.1: *Transições de fase de (a) segunda ordem e (b) primeira ordem.*

A ordem das transições de fase indicadas na TABELA I.1 foi obtida através do desdobramento das linhas de RPE do centro paramagnético Gd^{3+} . Esta técnica é frequentemente empregada para se determinar a ordem da transição de fase quando esta ainda não foi obtida por outros experimentos. Correspondentemente, quando se conhecem dados experimentais por meio de outras técnicas, os resultados obtidos por RPE servem para confirmar o caráter das transições.

Estudos de difração de raios X, realizados em alguns destes materiais à temperatura ambiente, mostram que estes compostos são isoestruturais, cristalizando no grupo de espaço monoclinico $P2_1/c$, com quatro fórmulas químicas por célula unitária^[5,6]. Resultados de RPE são coerentes com a hipótese de que a simetria das fases de baixa temperatura seja menor que monoclinica, pois o número de linhas no espectro de RPE aumenta abaixo de T_c . A estrutura das fases termotrópicas dos compostos $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ e $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, entretanto, ainda não foram reportadas na literatura científica. Medidas de calor específico, no cristal $RbSm(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, sugerem que a transição de fase observada neste material à temperatura de 232 K é de segunda ordem do tipo λ , envolvendo um mecanismo de ordem-desordem, onde as moléculas de água tem papel preponderante^[6]. Estudos de espectroscopia no infravermelho e análises térmicas^[6] indicam que no cristal de $RbSm(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ as quatro moléculas de água estão divididas em três grupos diferentes, como sugerido pela análise cristalográfica^[5,6]. Transições de fase em compostos de fórmula geral $ALSTH$, onde $A=NH_4$, $L=lantanídeo$, $S=(SO_4)_2$, $TH=4H_2O$, já foram observados por várias técnicas experimentais^[11,12,13]. Relatos estruturais com $L=Sm$ mostram que a orientação do íon amônio na estrutura influi decisivamente na transição de fase^[14]. Do conhecimento dos autores do presente trabalho, não existem até o momento análises térmicas nos cristais de $RbL(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, onde $L = Nd$ e Eu e determinação das estruturas de baixa temperatura.

Capítulo 1: Introdução e Revisão Bibliográfica

No capítulo 3 é apresentada a metodologia para obtenção e análise das amostras e também uma breve revisão teórica de cada uma das técnicas experimentais utilizadas. No capítulo 4 são descritas as condições de operação das técnicas experimentais, são apresentados os resultados obtidos e as alterações estruturais e químicas das amostras no regime de aquecimento são discutidas. Finalmente, no capítulo 5 apresentamos as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

Gerais:

- Este trabalho tem por objetivo analisar a estrutura das fases à temperatura ambiente e de baixa temperatura de cristais dos compostos de rubídio e lantanídeo com sulfato duplo tetraidratado, RbLSTH, e comparar as modificações estruturais com as alterações observadas em parâmetros físicos, decorridas de transições de fase.

Específicos:

- Crescer cristais de RbLSTH, onde $L=Nd, Eu, Sm$; $S=(SO_4)_2$ e $TH=4H_2O$;
- Determinar a estrutura cristalográfica das fases de baixa temperatura dos cristais RbLSTH, $L=Nd$ ou Eu , $S=(SO_4)_2$ e $TH=4H_2O$, por difração de raios X;
- Investigar o comportamento térmico destes cristais no intervalo de temperatura de $-100^\circ C$ a $500^\circ C$ com técnicas de TG/DTA e DSC;
- Investigar o mecanismo de perda de água nestes cristais com espectroscopia infravermelho.

CAPÍTULO 3 METODOLOGIA

A metodologia empregada no presente estudo pode ser esquematizada de acordo com o diagrama representado na figura 3.1.

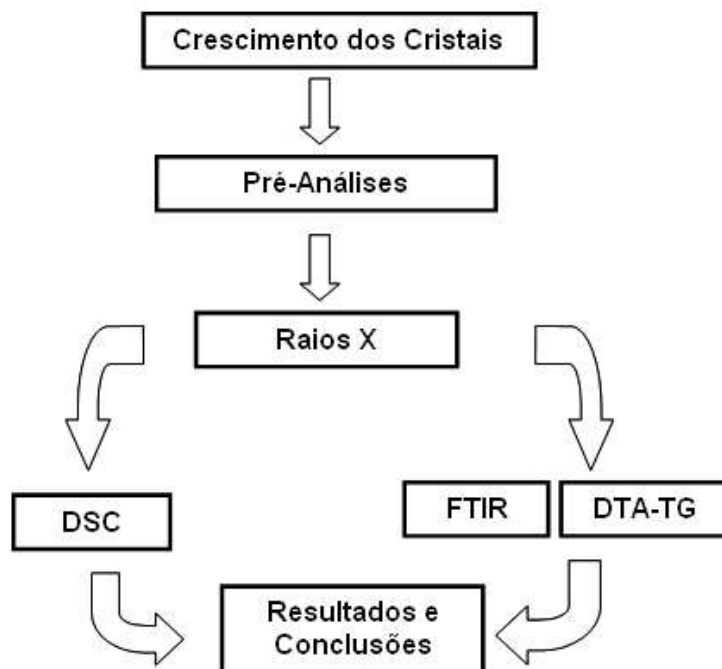


Fig. 3.1: *Seqüência de trabalhos efetuados.*

(1) O processo de crescimento por evaporação isotérmica simples foi utilizado para obtenção das amostras cristalinas.

(2) Pré-análise das amostras ao microscópio óptico, clivagem de amostras, polarizabilidade, entre outros, foram indicadores do sucesso nos processos de crescimento das amostras.

(3) Após obtenção das amostras monocristalinas, foram realizadas medições de difração de raios X. Neste caso, estudos estruturais detalhados nas diferentes fases foram realizados em um difratômetro para monocristais provido de detetor-área. O acompanhamento e caracterização das transições de fase e um estudo preliminar semi-quantitativo das diferentes fases pode ser feito acompanhando a intensidade/direção de reflexões de controle.

(4) Análises térmicas diferencial (DTA), calorimetria de varredura diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) serviram como bons indicadores da existência de transições de fase e do estudo da decomposição da amostra com o tratamento térmico.

(5) Análise no infravermelho permitiu caracterizar o processo de perda de água nesses materiais.

3.1 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Nos processos de preparação para o crescimento de cristais é usual classificar as técnicas em três categorias principais: *método de fusão*, *métodos de solução*, e *crescimento de fase de vapor*^[15,16,17]. Essa classificação deve-se, sobretudo, à similaridade dos mecanismos de crescimento associados ao processo. No método de fusão, o mecanismo predominante é o de transporte de calor e nos métodos de solução, ou da fase de vapor, é o transporte de massa. A cinética de adsorção possui normalmente contribuição relevante. A seleção do melhor método para a preparação de um monocristal está, entretanto diretamente relacionada com as propriedades físicas e químicas do composto e com as propriedades que se deseja preservar nos monocristais, e será restringida por essas propriedades. Se se deseja preservar, por exemplo, a perfeição estrutural, o melhor método é o de *solução* pois, devido ao crescimento lento e à ausência de grandes gradientes térmicos, os monocristais desenvolvem faces naturais e normalmente possuem uma menor densidade de defeitos estruturais. Quando, por exemplo, se deseja preservar propriedades que possam ser fortemente afetadas pela presença de impurezas oriundas da solução, o método ideal é o de fusão. Portanto, nota-se que existe um compromisso entre pureza, perfeição estrutural, preparação e aplicabilidade.

O parâmetro crucial no crescimento de cristal é a solubilidade, C_s , do material cristalizante no solvente. A solubilidade é a concentração de saturação sob as condições dadas. Geralmente, o crescimento de grandes cristais em solução aquosa requer solubilidade de pelo menos pouquíssimas gramas por 100g de solvente. Outro importante parâmetro é a dependência da solubilidade com a temperatura, ou a curva de solubilidade $C_s(T)$.

3.1.1 Curva de Solubilidade

A *curva de solubilidade* é o gráfico que relaciona concentração da substância e temperatura, sendo importante para se obter informações sobre a possibilidade da ocorrência de nucleação e, conseqüentemente, do surgimento dos cristais, podendo ser dividido em três regiões características, conforme podemos apreciar pela figura 3.2.

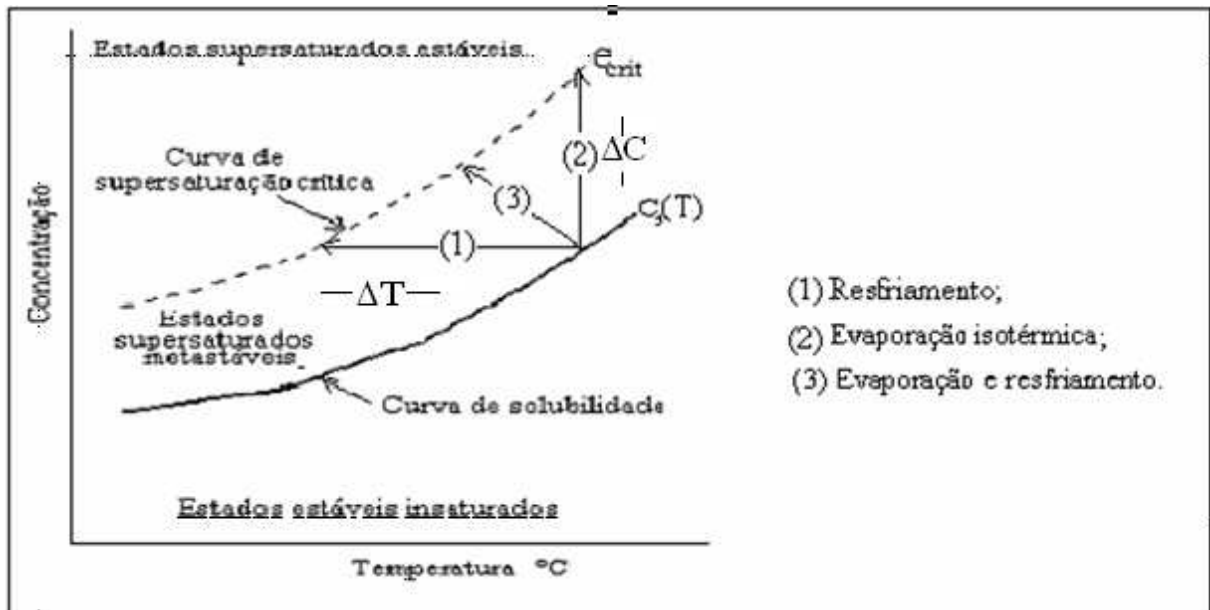


Fig. 3.2: Curvas de solubilidade $C_s(T)$ e regiões metaestáveis (Ostwald-Meiers) entre $C_s(T)$ e C_{crit} ^[16]. Pode-se alcançar a curva de saturação crítica de cristalização espontânea por resfriamento da solução ao longo da linha (1), sem perda de solvente; pela evaporação isotérmica indicada pela linha (2), ou ainda por um processo de evaporação e resfriamento indicados pela linha (3). O caminho mais adequado depende da forma da curva real de solubilidade de um composto.

O crescimento de cristais na região estável ou insaturada é impossível, pois o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida (cristalina); na curva $C_s(T)$ de saturação, solução e cristal coexistem sem crescimento ou dissolução do cristal, isto é, estão em equilíbrio termodinâmico. Quando a concentração é mudada da não-saturação para a supersaturação não ocorre nucleação espontânea de cristais porque nestas condições, a solução supersaturada pode ser relativamente estável para determinados intervalos de tempo, o que significa que a barreira de energia imposta para a formação do núcleo não pode ser transposta por meio de flutuações na concentração da substância. Mesmo assim pode ocorrer crescimento de cristais sobre uma semente (nucleação heterogênea).

Após alcançar um valor crítico de supersaturação atravessa-se a curva de solubilidade representada pela curva pontilhada C_{crit} e atinge-se a região conhecida como de região de estado instável ou fortemente supersaturada em que há alta probabilidade de ocorrência de nucleação devido às flutuações naturais na concentração.

Para o crescimento de cristais perfeitos em sementes a temperatura da solução, ou a taxa de evaporação, deve ser controlada de tal maneira que a concentração permaneça na

região de Ostwald-Miers, indicada na figura. Isto geralmente implica em baixas supersaturações e taxas de crescimento da ordem de 1mm/dia, com duração de crescimento de várias semanas. Demasiada supersaturação e taxas de crescimento levam ao aumento das instabilidades da face do crescimento e, como consequência, à formação de inclusões com soluções nutrientes. As inclusões podem ser evitadas, até certo ponto, por forte agitação que homogeneiza a concentração da solução e evita as altas supersaturações locais.

A largura da região metaestável normalmente não é bem definida, pois depende de muitos parâmetros experimentais de crescimento (a natureza da solução, temperatura, grau de agitação, etc). Entretanto, este intervalo pode ser convenientemente caracterizado pelo grau de supersaturação, ΔC , ou pelo valor do super-resfriamento, ΔT , que é definido como a diferença entre a temperatura de saturação da solução e a do início do crescimento,

$$\Delta C = \left(\frac{\partial C_s}{\partial T} \right) \Delta T$$

onde ∂C_s é a concentração do soluto em equilíbrio na temperatura de saturação.

O grau de supersaturação de uma solução indica o quanto ela pode se afastar do equilíbrio sem que provoque o aparecimento de uma nova fase sólida. Este desvio é a força motriz da cristalização e é governado pela diferença na energia livre do sistema.

Conforme indicado na figura 3.1, para fortes variações de $C_s(T)$ a melhor escolha para alcançar a supersaturação controlada é o lento resfriamento da solução e, para pequenas dependências com a temperatura, é indicada a evaporação do solvente. Portanto, é importante conhecer a solubilidade e a variação da solubilidade com relação à temperatura. Como a solubilidade dos compostos em um solvente varia de composto para composto, costuma-se apresentar a seguinte classificação para a solubilidade de uma substância:

1. Solubilidade baixa (menor que 1 grama por 100 gramas de solvente);
2. Solubilidade moderada (de 1 a 5 gramas por 100 gramas de solvente);
3. Alta solubilidade (de 5 a 150 gramas por 100 gramas de solvente);
4. Solubilidade muito alta (mais de 150 gramas por 100 gramas de solvente).

A solubilidade pode variar muito ou pouco com a temperatura. Esta variação é medida pelo coeficiente de solubilidade, que pode ser classificado como mostrado abaixo:

Pequena dependência do coeficiente de solubilidade com a temperatura

(menor que $0,001\text{g} / ^\circ\text{C}$ por 100g do solvente);

a) Dependência moderada do coeficiente de solubilidade com a temperatura

(de $0,001\text{g}/^\circ\text{C}$ até $0,5\text{g}/^\circ\text{C}$ por 100g de solvente);

b) Grande dependência do coeficiente de solubilidade com a temperatura

(mais de $0,5\text{g}/^\circ\text{C}$).

O gráfico da figura 3.3 apresenta curvas de concentração por temperatura para alguns compostos comuns. Vemos que o $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ pode ser crescido pelo decréscimo de temperatura e também pela evaporação da água. Pelo comportamento das curvas de solubilidade do cloreto de sódio e do sulfato de sódio em água, observa-se que podem, efetivamente, ser crescidos somente pela evaporação do solvente. Além disso, que o sulfato de sódio sem água tem uma solubilidade retrógrada, o que requereria aumento de temperatura para obter supersaturação.

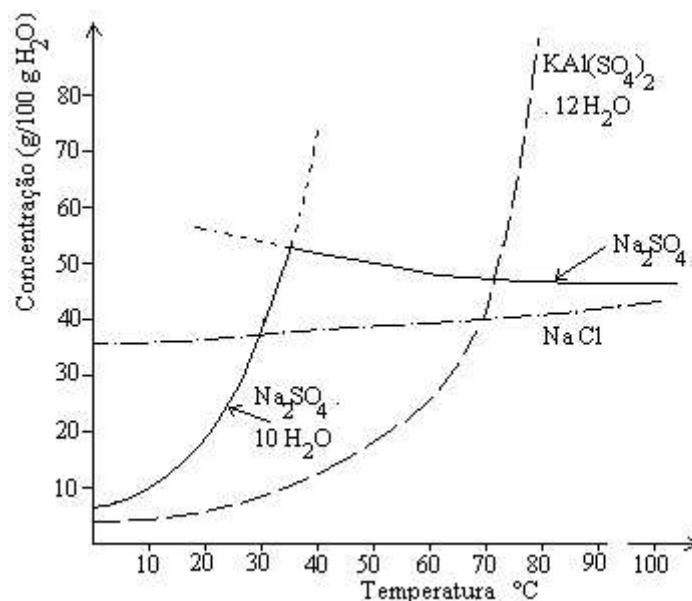


Fig. 3.3: Solubilidade em água versus temperatura, $C_s(T)$, para dissulfato de alumínio potássio, cloreto de sódio e sulfato de sódio + sulfato de sódio decahidratado. Note a dobra da curva de solubilidade do Na_2SO_4 na fronteira entre regiões estabilidade do sal sem água e o decahidrato^[16].

3.1.2 Fenômeno da Nucleação

Teorias clássicas e modernas partem da suposição de que os fenômenos que provocam o aparecimento dos núcleos de uma nova fase possuem as origens nas flutuações das condições de equilíbrio metaestável do sistema, como por exemplo, vapor ou solução supersaturada, levando-o a uma condição de equilíbrio instável onde a sua homogeneidade não pode mais ser mantida. Assim, sistema se tornará heterogêneo ou composto por duas ou mais fases em equilíbrio. O fenômeno do aparecimento desses núcleos, sob essas condições, é denominado de “nucleação homogênea”. Em condições reais de cristalização, os núcleos são formados nas paredes do recipiente, ou em impurezas sólidas possivelmente existentes na solução, ou em corpos sólidos introduzidos propositadamente no sistema para essa finalidade.

O processo de nucleação é de difícil controle por ser um fenômeno probabilístico. Quando o objetivo do experimento é a obtenção de cristais de grandes dimensões, costuma-se utilizar técnicas de nucleação induzidas ou de controle do número de núcleos que permanecem na fase sólida e que darão origem aos cristais.

Nucleação Homogênea Espontânea

A nucleação homogênea espontânea pode ser explicada por dois modelos diferentes de processos, a *nucleação espontânea isotérmica* e a *nucleação espontânea adiabática*.

Nucleação Espontânea Isotérmica

A nucleação é efetuada pela troca contínua do calor latente de solidificação entre o núcleo da nova fase e a solução em sua vizinhança, num processo extremamente lento. Isto sugere que a nucleação é um processo aproximadamente reversível quando a temperatura do sistema for constante.

Flutuações no sistema metaestável dão origem a pequenos aglomerados de partículas, conhecidas como núcleos, cujo crescimento dependerá da variação da energia livre do sistema associada ao seu crescimento. Quando uma nova fase é formada, a mudança na energia livre do sistema é provocada pelo aparecimento desta fase e pela formação de um contorno entre a nova e a fase original, isto é, $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$, onde ΔG_s representa a variação na energia livre de superfície, que é sempre positiva, enquanto ΔG_v , a variação na energia devido ao

volume da nova fase, que é sempre negativa. O sinal de ΔG depende da diferença entre ΔG_s e ΔG_v , que, por sua vez, depende das dimensões do núcleo.

Nucleação Espontânea Adiabática

A nucleação é um processo extremamente rápido e, portanto, a troca de calor com o meio nessa transformação pode ser desprezada. Devido à liberação de calor latente de solidificação no processo e à lenta difusão dessa energia de solidificação, a temperatura no interior do núcleo aumenta consideravelmente gerando flutuações térmicas locais relevantes. Nesse caso, o processo de nucleação pode ser atribuído a um mecanismo de reação em cadeia de formação de posições acessíveis aos novos elementos da fase nutriente (líquida ou vapor).

Nucleação Espontânea Heterogênea

Em condições normais, a formação do núcleo acontece sobre partículas de impurezas sólidas na solução, em paredes do recipiente cristalizador, na superfície do agitador, no suporte da semente, e até na superfície da solução. Este tipo de nucleação é conhecido como *nucleação heterogênea*, e exige menor energia do que no caso de nucleação homogênea devido ao valor da tensão superficial nos contornos das fases, o que significa dizer que ΔG_{het} é menor que ΔG_{hom} .

Taxa de Nucleação

Para preparação de monocristais de grandes dimensões, quantidades enormes de núcleos não são desejáveis, devendo permanecer, se possível, apenas um núcleo no sistema de cristalização após o processo. A maioria dos núcleos, portanto, deve ser eliminada através de técnicas que, além de selecionar os remanescentes, não introduzam defeitos que se propaguem nos cristais durante os processos de crescimento.

Empregando-se o modelo de nucleação espontânea isotérmica, pode-se determinar a taxa de nucleação em um experimento de crescimento por solução, que é fornecida pela relação:

$$I = K e^{-\left(\frac{\Delta G_{\text{max}}}{kT}\right)}$$

Onde K é constante de proporcionalidade, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e

ΔG_{\max} a energia livre máxima.

Numa nucleação isotérmica homogênea,

$$\Delta G_{\max} = \frac{4}{27} \beta_g \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 [\ln(1 + \sigma)]^2}$$

M	peso molecular
ρ	densidade do soluto
β_g	fator de correção geométrico
σ	supersaturação relativa
γ	tensão superficial específica
T	temperatura
R	constante universal dos gases

Portanto, a taxa de nucleação vale

$$I = K e^{-\left(\frac{4}{27}\right) \beta_g \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 [\ln(1 + \sigma)]^2}}$$

que evidencia forte dependência de I com a supersaturação e a temperatura.

A taxa de nucleação em experimento real de cristalização é muito maior do que a prevista teoricamente. Isto indica que a maioria dos núcleos formados no processo não atinge o tamanho crítico para a temperatura de nucleação e, por isso, eles se dissolvem na solução, contribuindo para o fornecimento de massa aos núcleos estáveis remanescentes, conforme prevê o tratamento termodinâmico^[17]. Somente estes “sobrevivem” no processo e darão origem à nova fase cristalina.

Existem técnicas para o controle da quantidade de núcleos remanescentes no sistema de crescimento, mas o crescimento controlado do cristal somente é possível na região metaestável, considerando que uma semente se comporte como um centro de nucleação.

Na cristalização por solução, a supersaturação pode ser mantida por reações químicas que geram aquecimentos localizados na solução. O excesso de massa é transportado por convecção natural para a região de menor temperatura, onde a solução atinge a condição de supersaturação até um valor limite que provoca a precipitação do soluto. As principais vantagens dessa técnica estão relacionadas com a “alta” velocidade de crescimento dos

cristais, a dispensa de controladores de temperatura (pois o processo é efetuado à temperatura constante), e a quantidade de solução pode ser pequena em comparação com o volume dos cristais normalmente obtidos.

3.1.3 Método de Solução

As técnicas de baixa temperatura consistem, essencialmente, no controle do processo da precipitação de uma solução supersaturada aberta mergulhada em um banho térmico que é mantido a temperatura constante ou colocada dentro de uma estufa com temperatura constante. Neste trabalho os cristais utilizados foram obtidos apenas pelo método de solução.

As técnicas do método de solução podem ser simples como a precipitação de uma solução aquosa para formação de monocristais; ou complexas, como a obtenção dos monocristais por transportes de massa com gradientes térmicos em solventes de diversos compostos e em altas temperaturas, por exemplo.

Os monocristais que possuem faces naturais e pequenas concentrações de defeitos estruturais são, invariavelmente, preparados pelo método de solução. Esses fatores se tornam de alta relevância quando as propriedades que se deseja preservar nos processos de crescimento possuem uma íntima relação com as possíveis contaminações e inclusões dos solventes^[17].

Acrescentamos, ainda, as seguintes informações o crescimento de cristais pelo método de solução:

É preciso conhecer a estabilidade química das substâncias utilizadas no estado sólido e líquido (diluída), suas solubilidades em vários meios, e os devidos cuidados de segurança (tendências explosivas e inflamáveis, toxidades, etc). Outros aspectos a serem observados dizem respeito à natureza do solvente, ao sistema de controle de temperatura, qualidade das sementes e a homogeneização da solução. Deve se ficar atento para o fato de que mudanças das variáveis termodinâmicas interferem significativamente na qualidade dos cristais.

3.2 ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Apresentamos, nesta seção, conceitos, definições e metodologias utilizadas em Cristalografia Estrutural, que servem de base para entendimento e análise dos resultados obtidos no presente estudo (para mais detalhes, vide referências de número 18, 19 e 20). Os raios X são produzidos quando elétrons com alta energia cinética são freados ao incidirem em um material metálico. A natureza ondulatória dos raios X, demonstrada experimentalmente por Laue em 1914, ao observar um feixe dessa radiação difratada por um material cristalino, foi o passo inicial para o surgimento da investigação estrutural.

3.2.1 Simetria em Cristais

Uma estrutura cristalina é caracterizada por arranjos atômicos ou moleculares com periodicidade tridimensional. Define-se como célula unitária a menor estrutura que, por translação, pode gerar toda a rede cristalina. Uma célula unitária pode pertencer a um dos sete sistemas cristalinos: *cúbico*, *tetragonal*, *ortorrômbico*, *romboédrico* (ou *trigonal*), *hexagonal*, *monoclínico* e *triclínico*, dependendo da relação entre os parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ (veja TABELA III.1 e figura 3.4).

TABELA III.1: *Sistemas cristalinos e parâmetros de rede*

Sistema Cristalino	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

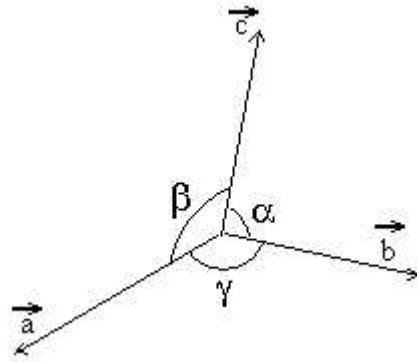


Fig. 3.4: Vetores de rede de uma estrutura cristalina tridimensional genérica

Em geral, na representação de uma rede cristalina, utiliza-se mais de uma célula unitária. A figura 3.5 mostra dois diferentes tipos de átomo ou molécula (representados por círculos e triângulos), e os vetores de rede \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 (ou \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}). O volume da célula unitária pode ser definido, em função dos três vetores de rede, por $V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$.

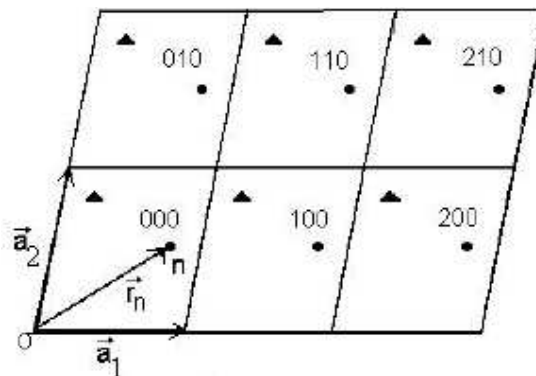


Fig. 3.5: Representação da simetria translacional de um cristal fictício com dois átomos distintos por célula unitária^[18].

Sendo a posição genérica do n -ésimo átomo na célula unitária, \vec{r}_n , a posição do mesmo na célula vizinha é obtida através do vetor translação:

$$\vec{R}_m^n = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_n$$

com m_1 , m_2 , m_3 inteiros. Uma célula unitária apresenta ainda elementos de simetria e alguns tipos de centragem. É possível obter um total de 14 redes cristalinas, denominadas *redes de Bravais*, obtidas a partir da centragem dos sete sistemas cristalinos, mostrados na figura 3.6.

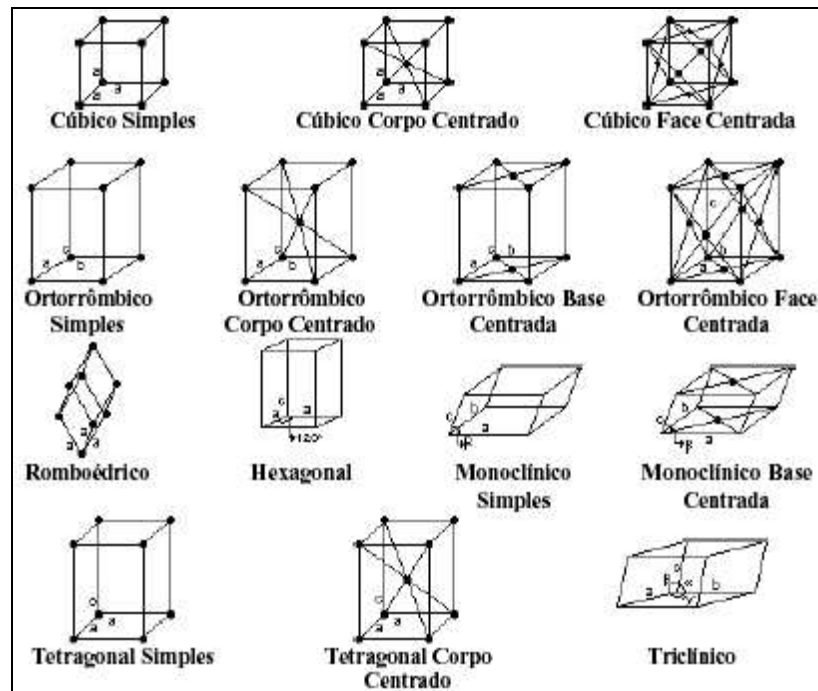


Fig. 3.6: Redes de Bravais

3.2.2 O Espaço Físico e o Espaço Recíproco

Embora uma estrutura cristalina seja adequadamente descrita no espaço direto (ou espaço físico), onde o vetor \vec{r} localiza qualquer ponto de rede e qualquer átomo, é necessário a introdução do *espaço recíproco*, varrido pelo vetor \vec{r}^* para podermos apresentar uma descrição mais simplificada de outros conceitos cristalográficos, e da interação da radiação com os átomos da estrutura cristalina. Em termos dos três eixos cristalográficos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , podemos definir o conjunto de vetores recíprocos \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* :

$$\vec{a}_1^* = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{a}_2^* = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{a}_3^* = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

Utilizamos a designação plano cristalográfico (hkl) para nos referirmos à família de planos equidistantes e paralelos entre si e que contenham pelo menos um ponto de rede; eles interceptam os eixos cristalográficos nos pontos a/h , b/k e c/l . A orientação do plano cristalográfico (hkl) é a direção do vetor \vec{H}_{hkl} , definido em termos dos índices de Miller h , k e l :

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$$

O vetor \vec{H}_{hkl} tem duas importantes propriedades: (a) ele é normal à família de planos cristalográficos (hkl); (b) o seu módulo é igual ao inverso da distância interplanar.

3.2.3 Difração de Raios X

Quando um feixe de raios X incide sobre um conjunto de átomos de um objeto, seus elétrons interagem com a radiação incidente, espalhando-a. O espalhamento elástico (sem mudança no comprimento de onda) da radiação incidente determina o padrão de difração e permite conhecer o arranjo atômico do objeto.

A expressão geral para um onda plana monocromática de comprimento de onda λ é $Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}+\alpha)}$, onde \vec{r} é o vetor posição de um ponto do espaço, A é a amplitude e α a fase inicial da onda. Sua direção de propagação é definida pelo vetor de onda \vec{k} , cujo módulo é $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$.

Consideremos dois centros espalhadores O e O' , com a origem do referencial em um deles e a posição do segundo dada pelo vetor \vec{r} (Fig. 3.7). Há interferência devido à diferença de percurso $\vec{r}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0)$ entre a onda espalhada na direção \vec{k} por O e O' (Fig. 3.8).

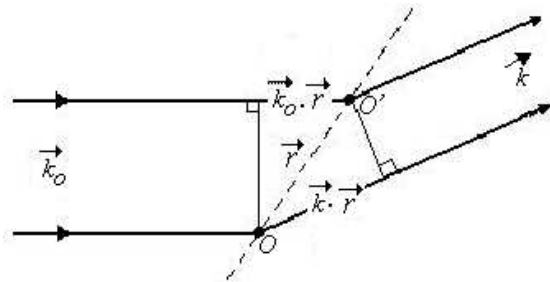


Fig. 3.7: Representação do fenômeno de difração por dois centros espalhadores. Se a diferença de caminho óptico vale $\vec{r}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0) = n\lambda$, n inteiro, a interferência é construtiva.

Em uma rede tridimensional, para que haja interferência construtiva,

$$\vec{a}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0) = h\lambda \qquad \vec{b}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0) = k\lambda \qquad \vec{c}\cdot(\vec{k}-\vec{k}_0) = l\lambda$$

Estas relações são as chamadas de condições de Laue. A direção do feixe espalhado com intensidade não-nula é definida pelos vetores da rede recíproca: $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

A difração por cristais pode ser interpretada como uma “reflexão” de raios X pelos planos da rede cristalina (fig 3.8a); e a diferença de caminho para as ondas espalhadas pelas famílias de planos (hkl), separados pela distância d_{hkl} deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda (lei de Bragg): $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$.

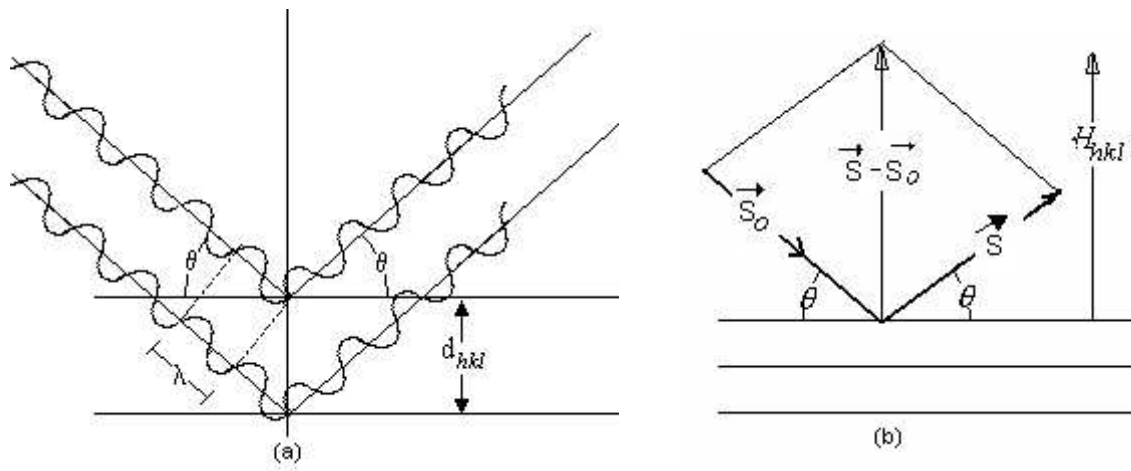


Fig. 3.8: (a) Modelo para a interferência de duas ondas espalhadas por uma família de planos cristalográficos; (b) lei de Bragg no espaço recíproco.

É conveniente expressar a lei de Bragg em termos do vetor \vec{H}_{hkl} . Sendo \vec{S} e \vec{S}_0 vetores unitários nas direções dos vetores incidente e difratado, respectivamente, temos, pela figura 3.8b

$$\left| \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} = |\vec{H}_{hkl}|.$$

3.2.4 Espalhamento por um Átomo

Ao espalhar uma onda de expressão geral $Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \alpha)}$ um centro espalhador na posição \vec{r} dá origem a uma onda descrita por $f \cdot e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} = f \cdot e^{[2\pi i(\vec{s} \cdot \vec{r})]}$, onde f é o poder de espalhamento, e o vetor \vec{s} é definido por:

$$\vec{s} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}, \text{ cujo módulo é } |\vec{s}| = s = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}.$$

Para um objeto com n centros espalhadores, cada um localizado por \vec{r}_j , a amplitude total $F(\vec{s})$ da onda espalhada na direção \vec{s} , é chamada de amplitude de espalhamento do objeto.

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{[2\pi(\vec{s} \cdot \vec{r}_j)]}$$

Como a difração de raios X na matéria ocorre devido à interação dessa radiação com os elétrons, o meio espalhador constituído por centros discretos deverá ser substituído pela função densidade eletrônica média $\rho(\vec{r})$ do objeto espalhador, e a expressão discreta da amplitude de espalhamento, substituída pela integral:

$$F(\vec{s}) = \int \rho_a(\vec{r}) \cdot e^{[2\pi(\vec{s} \cdot \vec{r})]} dr,$$

A função $F(\vec{s})$ é definida no espaço recíproco dos vetores \vec{s} , e é a transformada de Fourier da densidade eletrônica, ou seja, é uma "imagem" no espaço recíproco da função $\rho(\vec{r})$, que descreve a estrutura do objeto no espaço físico.

O poder de espalhamento de um átomo isolado, ou *fator de espalhamento atômico*, indica o quanto um átomo pode espalhar a radiação de um certo comprimento de onda em uma dada direção. Se $\rho_a(\vec{r})$ é a densidade eletrônica de um átomo, seu fator de espalhamento atômico será:

$$f_a(\vec{s}) = \int \rho_a(\vec{r}) \cdot e^{[2\pi(\vec{s} \cdot \vec{r})]} d\vec{r}$$

Num átomo livre, as camadas eletrônicas são esfericamente simétricas $\rho_a(\vec{r}) = \rho_a(r)$, e portanto, é possível escrever a integral de Fourier em coordenadas esféricas:

$$f_a(s) = \int 4\pi r^2 \rho_a(r) \cdot \frac{\text{sen}(2\pi sr)}{2\pi sr} dr$$

A densidade eletrônica para todos os elementos químicos foram calculadas com grande precisão por métodos de mecânica quântica^[21], a partir das quais os fatores de espalhamento foram gerados e disponibilizados na Tabela Internacional de Cristalografia^[22].

Observa-se que quando $s \rightarrow 0$, $\frac{\text{sen}(sr)}{sr} \rightarrow 1$, e a amplitude de espalhamento é a integral da densidade eletrônica sobre o volume do átomo, ou seja, o fator de forma é igual ao número de elétrons do átomo (Z). À medida em que esse ângulo aumenta, a função $f_a(s)$ decresce, conforme se observa no gráfico abaixo (Fig. 3.9).

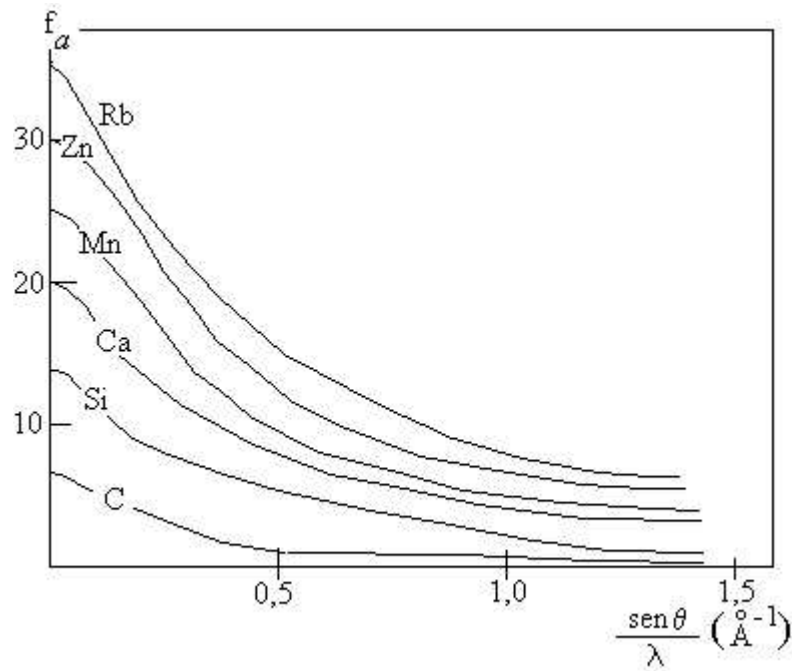


Fig. 3.9: Fator de espalhamento atômico para alguns elementos químicos^[21]

Os efeitos induzidos termicamente pelas vibrações dos átomos produzem mudanças no padrão de difração de raios X. Para se levar em conta essa vibração, é necessário conhecer a função $w(\vec{r})$ que fornece sua distribuição média em torno das posições de equilíbrio. Levando-se em conta o movimento térmico, a densidade eletrônica será dada por:

$$\rho_{at}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') w(\vec{r}') d\vec{r}' ,$$

onde $\rho(\vec{r} - \vec{r}')$ é a densidade eletrônica considerando um deslocamento do átomo para \vec{r}' e $w(\vec{r}')$ é a probabilidade do átomo ocupar aquela posição. Lembrando que a operação convolução entre duas funções q_1 e q_2 é definida por:

$$\int q_1(\vec{r} - \vec{r}') q_2(\vec{r}') d\vec{r}' = q_1(\vec{r}) * q_2(\vec{r}')$$

temos

$$\rho_{at}(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) * w(\vec{r}) .$$

A transformada de Fourier da função $w(\vec{r})$, que descreve o movimento dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio, é o chamado *fator de temperatura*:

$$f_T(\vec{s}) = \int w(\vec{r}) . e^{[2\pi i(\vec{s} \cdot \vec{r})]} d\vec{r}$$

Como a transformada de Fourier da convolução é igual ao produto das transformadas de cada função, a amplitude de espalhamento de um átomo em vibração térmica será dada por:

$$f_{at}(\vec{s}) = f_a(\vec{s}) f_T(\vec{s})$$

Em uma boa aproximação, a amplitude das vibrações dos átomos é inversamente proporcional às intensidades das ligações químicas e à massa atômica, e diretamente proporcional à temperatura. Se considerarmos a função $w(\vec{r})$ como isotrópica, em que os movimentos atômicos são esféricamente simétricos, $w(\vec{r})$ é descrita pela distribuição Gaussiana

$$w(\vec{r}) = w(r) = \frac{1}{(2\pi\overline{u^2})^{3/2}} e^{(-r^2/2\overline{u^2})},$$

onde $\sqrt{\overline{u^2}}$ é o desvio quadrático médio em torno da posição de equilíbrio do átomo. Valores típicos do deslocamento $\sqrt{2\overline{u^2}}$ são de 0,05 a 0,10 Å para compostos inorgânicos. Definindo $B = 8\pi^2\overline{u^2}$ e utilizando o valor de $|\vec{s}|$ previamente definido, o fator de temperatura correspondente será:

$$f_T(\vec{s}) = e^{-(-2\pi^2\overline{u^2}s^2)} = e^{-B(\text{sen}\theta/\lambda)^2}$$

Para vibrações anisotrópicas, o deslocamento médio dos átomos varia com a direção. Considerando vibrações harmônicas, a função $w(\vec{r})$ será da forma:

$$w(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{\overline{u_1^2}\overline{u_2^2}\overline{u_3^2}}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1^2}{\overline{u_1^2}} + \frac{x_2^2}{\overline{u_2^2}} + \frac{x_3^2}{\overline{u_3^2}}\right)}$$

onde x_1, x_2 e x_3 são as coordenadas do vetor deslocamento \vec{r} segundo os eixos de um elipsóide que caracteriza as vibrações, $\sqrt{\overline{u_1^2}}$; $\sqrt{\overline{u_2^2}}$ e $\sqrt{\overline{u_3^2}}$ são os deslocamentos médios segundo esses eixos. A função $f_T(\vec{s})$ de sistemas anisotrópicos tem então a forma:

$$f_T(\vec{s}) = e^{-2\pi^2\left(\overline{u_1^2}.s_{x_1}^2 + \overline{u_2^2}.s_{x_2}^2 + \overline{u_3^2}.s_{x_3}^2\right)}$$

onde s_{x_i} são as projeções de \vec{s} sobre os eixos do espaço recíproco paralelos aos eixos principais x_i do elipsóide de vibração (Fig.3.10).

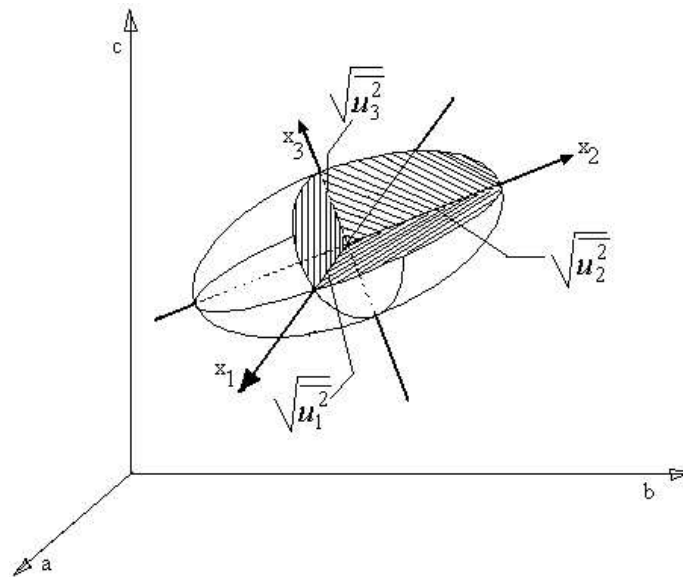


Fig. 3.10: *Elipsóide representando tensores de deslocamento térmico atômico*^[21]

Se um cristal apresenta desordem estrutural, ou pequenas diferenças entre os arranjos dos átomos de duas células distintas, serão observados efeitos de deslocamento atômico não relacionados a vibrações térmicas. Dessa forma, os parâmetros de elipsóides deverão apresentar, ainda, um fator que leve em conta quaisquer efeitos responsáveis pelo deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio.

3.2.5 Fator de Estrutura

Para obtermos as condições de Laue, levamos em conta apenas a periodicidade da rede. Contudo, a base ou o arranjo geométrico dos átomos dentro de uma célula unitária, representado pelo vetor \vec{r}_n pode ter efeitos importantes na difração, determinando, em alguns casos, a intensidade relativa entre os picos de difração, ou sua extinção.

A rede recíproca é constituída por um conjunto de pontos hkl que formam um arranjo periódico e estamos interessados na intensidade de uma reflexão hkl , que é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento $F(\vec{H})$ relativa a cada ponto, e depende da distribuição $\rho(\vec{r})$ eletrônica em uma célula unitária.

A função densidade eletrônica em uma célula unitária pode ser definida como uma soma das densidades individuais $\rho_{at} = \rho_j$ de cada um de seus N átomos; o fator fase

$e^{[2\pi i(r_j \cdot \vec{H})]}$ leva em conta a posição do átomo na célula unitária. Assim, o fator de estrutura é definido como a amplitude de espalhamento de uma célula unitária:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_{(aT)_j} \cdot e^{[2\pi i(r_j \cdot \vec{H})]}$$

onde as coordenadas são expressas como frações das dimensões da célula unitária. Como o fator de estrutura é, em geral, complexo, temos

$$F = A + iB \quad \text{ou} \quad F = |F| \cdot e^{i\alpha}$$

onde $A = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j), \quad B = \sum f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j),$

e $\text{tg } \alpha = B/A, \quad |F| = \sqrt{A^2 + B^2}$

Experimentalmente só é possível determinar o módulo do fator de estrutura, mas não sua fase.

Os planos cristalográficos $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ são indistinguíveis geometricamente dos planos (hkl) , pois têm mesmo espaçamento e orientação. Mas, se num cristal sem centro de simetria eles são fisicamente diferentes é de se esperar que as reflexões (hkl) e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sejam diferentes. Porém, as amplitudes das reflexões (hkl) e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ são grandezas complexo-conjugadas, ou seja, $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^*$. Dessa forma, as intensidades observadas serão idênticas, $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$. Este fato é conhecido como lei de Friedel.

Experimentalmente, verifica-se que há certas reflexões que, independentemente da natureza dos átomos presentes na estrutura, nunca ocorrem, mesmo que sejam satisfeitas as condições geométricas da lei de Bragg. Se o fator $F(\vec{H}_{hkl})$ for zero para certas reflexões (hkl) , a intensidade daquela reflexão é zero e o padrão de difração apresenta *ausências ou extinções sistemáticas*. Uma *extinção sistemática* traduz o cancelamento das ondas difratadas pelos diversos átomos do arranjo estrutural, em virtude da distribuição espacial dos mesmos, como ilustra a figura 3.11 para uma estrutura cúbica de face centrada *c.f.c.* A uma malha *cfc* correspondem quatro tipos de posições atômicas especiais $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ e $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

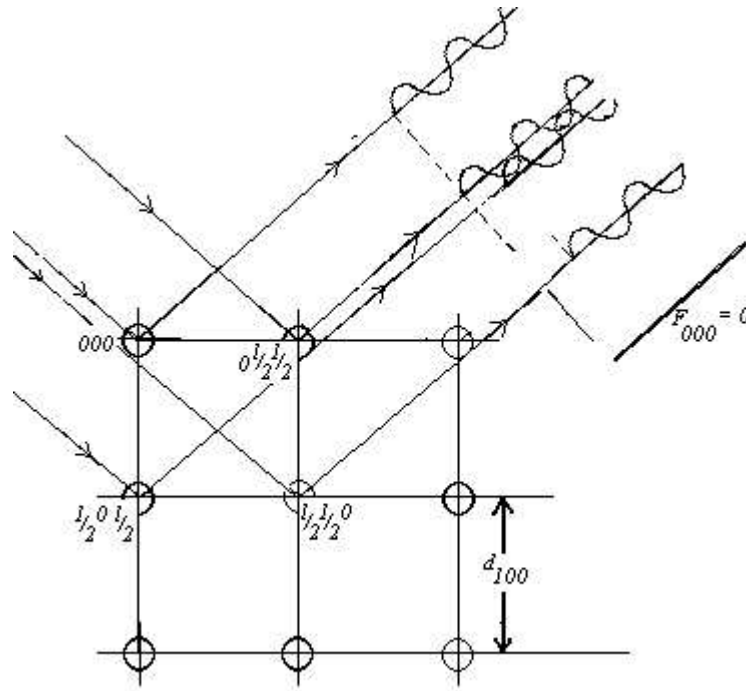


Fig. 3.11: Difração de raios X pelos quatro átomos de uma malha cfc: ocorre extinção sistemática da reflexão (100).

O fator de estrutura será $F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_{(aT)_j} \cdot e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]}$

$$= f_{(aT)_j} \left[e^0 + e^{\frac{2\pi i(h+k)}{2}} + e^{\frac{2\pi i(h+l)}{2}} + e^{\frac{2\pi i(k+l)}{2}} \right]$$

Como os índices Miller são sempre inteiros, temos

$$F(\vec{H}) = [1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}]$$

Calculando os valores do fator de estrutura para a reflexão (100), temos

$$F(\vec{H}) = 0 \text{ e } I_{hkl} = 0$$

Além das extinções sistemáticas decorrentes do modo estrutural (centragem), podem ocorrer outras em decorrência de operações de simetria com uma componente de translação de uma fração de um dos parâmetros de rede.

3.2.6 Determinação de Estruturas Monocristalinas

Várias técnicas experimentais envolvem o fenômeno de difração de raios X. A escolha de um ou outro método de detecção depende da informação estrutural que se quer obter, bem com o do tipo de amostra cristalina em questão.

Como vimos, a amplitude de espalhamento $F(\vec{H})$ e a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ se relacionam pela transformada de Fourier:

$$F(\vec{H}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)} d\vec{r},$$

tomando a transformada inversa:

$$\rho(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l \vec{F}(\vec{H}) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Os coeficientes são os módulos das amplitudes de espalhamento das reflexões (hkl). Uma vez conhecidos os módulos e as fases de $F(\vec{H})$, a solução da estrutura é obtida através da soma da série acima, já que os picos de $\rho(\vec{r})$ fornecem as posições dos átomos. Como vimos anteriormente, os experimentos de difração para determinação de estruturas cristalinas fornecem apenas o conjunto de $|F(\vec{H})|$ enquanto as fases não são obtidas experimentalmente. Isso ocorre porque o que se mede é a intensidade da radiação espalhada. Este é o principal problema da análise estrutural.

Os principais métodos utilizados para resolução do problema das fases são o Método do Átomo Pesado e o Método Direto. Antes da utilização de quaisquer destes métodos é preciso tratar os dados de modo que as intensidades medidas incluam fatores que dependam apenas do fenômeno de difração (redução de dados). A relação entre as intensidades $I(\vec{H})$ e os produtos $F(\vec{H}) F(\vec{H})^*$ pode ser expressa como:

$$I(\vec{H}) = t^2 K F(\vec{H}) F(\vec{H})^*$$

onde t é um fator de escala e K é um fator que leva em conta as correções necessárias para obter-se $I(\vec{H})$ partindo de $F(\vec{H})$. O fator K depende das condições experimentais e compreende dois termos principais: o termo da correção de Lorentz-polarização e o termo da correção de absorção.

O primeiro é, geralmente, denominado correção Lp , onde p leva em conta a polarização parcial do feixe primário que ocorre no processo de difração e depende do equipamento responsável pela geração de raios X. O fator de Lorentz por sua vez, considera o

tempo de penetração da esfera de Ewald pelo ponto da rede recíproca durante o processo de coleta de dados, o que depende da geometria do equipamento utilizado.

A *correção de absorção* é necessária quando há forte atenuação da intensidade difratada, devido a efeitos de absorção, e depende do coeficiente de absorção linear μ do material analisado, e do caminho percorrido pela radiação através do cristal. Os métodos de correção de absorção baseiam-se no cálculo desses percursos. Se os cristais possuem formas regulares simples, a integral acima pode ser resolvida analiticamente. Caso contrário, o cálculo deve ser feito numericamente. Para isso, deve-se determinar a forma da amostra através de medições das distâncias e orientações de suas faces^[21,22].

Levando-se em conta os fatores de correção, a intensidade pode ser escrita como:

$$I(\vec{H}) = t^2 L_p A |F(\vec{H})|^2.$$

O valor final o fator de escala t somente pode ser determinado quando a estrutura já é conhecida. Por isso, é conveniente definir-se a quantidade $F_{rel}(\vec{H})$ dada por:

$$F_{rel}(\vec{H}) = t \cdot |F(\vec{H})|.$$

Expressando I em função de F_{rel} , obtém-se:

$$I(\vec{H}) = L_p A F_{rel}(\vec{H})^2 \Rightarrow \frac{dI}{dF_{rel}} = 2L_p A F_{rel}.$$

Fazendo $\sigma(F_{rel}) \approx dF_{rel}$ e $\sigma(I) \approx dI$ tem-se:

$$\sigma(F_{rel}) = \frac{\sigma(I)}{2L_p A F_{rel}}.$$

Resumindo, na redução de dados são calculados os valores de F_{rel} e $\sigma(F_{rel})$ a partir das intensidades medidas para as diversas reflexões. Esse procedimento serve como uma preparação dos dados obtidos para a utilização dos métodos de solução da estrutura, cujos fundamentos podem ser encontrados em livros de Cristalografia Estrutural, e implementados em diversos softwares disponíveis livremente para fins científicos.

3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Análise térmica é o termo dado às técnicas de registro do comportamento de propriedades térmicas de uma substância em função do tempo ou da temperatura quando ela é submetida a uma programação pré-selecionada de aquecimento ou de resfriamento. A curva de registro é denominada *termograma*. A seguir descrevemos algumas das técnicas empregadas em nosso trabalho.

3.3.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Por essas técnicas, a massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Basicamente, o equipamento de termogravimetria consiste de uma balança analítica, destinada a pesar continuamente a amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada; um forno, cuja faixa de temperatura varia de ambiente até 1500°C e com taxa de variação de temperatura entre pouco mais que zero a 200°C/min; um sistema de gás para fornecer uma atmosfera controlada; e um microcomputador/processador para controle do instrumento, aquisição e apresentação de dados. A temperatura pode ser obtida por imersão de um termopar diretamente na amostra, ou o mais perto possível a fim de evitar decomposição catalítica da amostra ou contaminação por contato com o termopar.

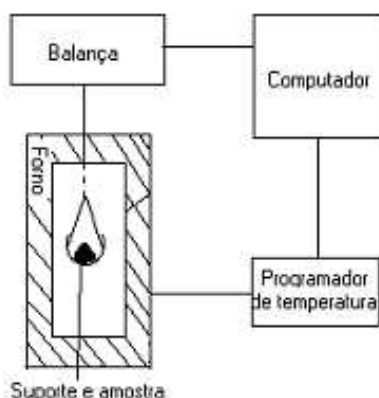


Fig. 3.12: Diagrama de blocos da termobalança^[23].

A partir de dados coletados obtém-se a curva TG, ou termogravimétrica, que descreve a massa ou o percentual de massa em função da temperatura.

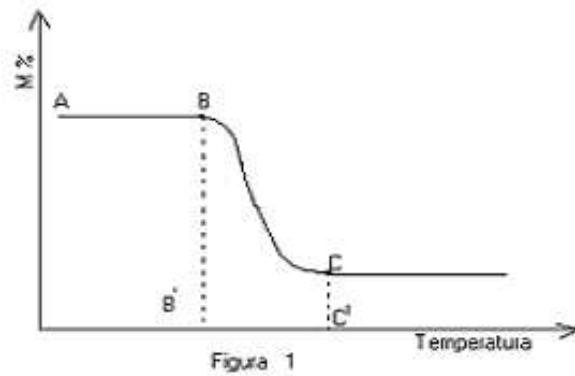


Fig. 3.13: Representação de curva TG de estágio único^[23].

A figura 3.13 mostra o esquema de uma curva TG típica: o patamar AB indica a massa essencialmente constante; a temperatura inicial (ponto B) é a temperatura na qual as variações acumuladas de peso totalizam o valor que a balança é capaz de detectar; a temperatura final (ponto C) é a temperatura na qual as variações acumuladas de peso atingem máximo valor e o intervalo de reação é a diferença de temperatura entre B e C.

Para a curva de termogravimetria derivada, DTG, a variação da massa com relação à temperatura (dm/dT) é descrita em função do tempo ou da temperatura, e pode revelar informações não detectáveis no termograma típico de TG.

O esquema da figura 3.14 mostra uma curva TG de dois estágios em que um ponto de inflexão na curva de mudança de massa torna-se um ponto de máximo na curva de derivada, ou seja, os pontos onde ocorrem valores máximos de inclinação da tangente na curva TG equivalem a picos na curva DTG.

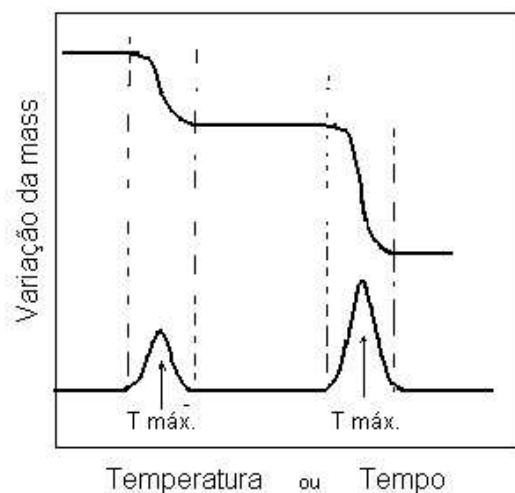


Fig. 3.14: Comparação entre as curvas TG e DTG simultâneas^[23].

3.3.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Durante a ocorrência de alguma transição de fase de uma amostra, sua temperatura (T_A) não varia e ele pode absorver energia em forma de calor (transformação endotérmica) ou liberar energia (transformação exotérmica). A medida das energias absorvidas ou liberadas pelo material durante a transição de fase é o princípio básico de funcionamento de um equipamento de DTA. A maioria emprega fornos para o aquecimento da amostra a ser investigada e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta, geralmente designada por “referência”). A variação da temperatura dos conjuntos da amostra e da referência é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). As temperaturas da amostra, T_A , e da referência, T_R , são detectadas e registradas, bem como sua diferença de temperatura, $\Delta T = T_A - T_R$.

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é constante enquanto não houver nenhuma transição de fase. No instante em que se inicia a transição, T_A não se alteram e T_R continua aumentando. A figura 3.15(a) ilustra a situação na forma de um gráfico de temperaturas da amostra e da referência por tempo, e na figura 3.15(b) está evidenciado o pico em que T_A permanece constante; o aumento de ΔT é registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre base metálica e amostra de tal forma que o valor de ΔT volta a ser constante.

A área de um pico no termograma é proporcional ao calor da reação de transição, portanto seu valor equivale ao valor da a energia absorvida ou emitida pela amostra durante a transição de fase.

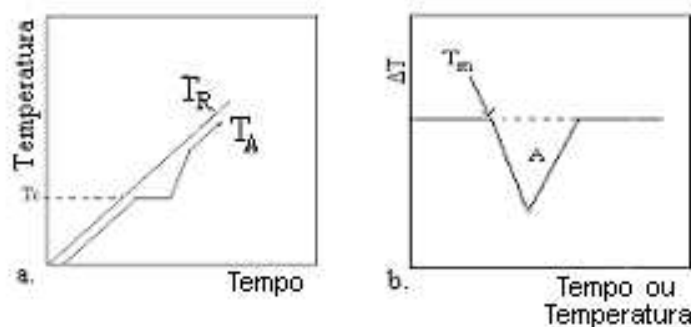


Fig. 3.15: (a) *Variação da temperatura da amostra (T_A) e da referência (T_R);* (b) *variação da diferença de temperatura $T_A - T_R$. Os picos endotérmicos no ciclo de aquecimento (picos negativos no termograma), indicam que a amostra está recebendo energia, no resfriamento a amostra libera energia (processo exotérmico) e os picos são positivos.*

A figura 3.16 mostra o esquema geral de um DTA, em que uma amostra (concentrada ou diluída) e a referência (escolhida de forma a não apresentar transição física ou química no intervalo de aquecimento) são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Os termopares ligados aos cadinhos registram as temperaturas da amostra (T_A) e do material de referência, T_R (que simplesmente pode ser a cápsula vazia) em função do tempo de exposição. Durante a ocorrência de alguma transição de fase da amostra T_R varia de forma contínua e linear mas T_A não varia, o que indica que ela está absorvendo energia em forma de calor numa transformação endotérmica, ou liberando energia em uma transformação exotérmica.

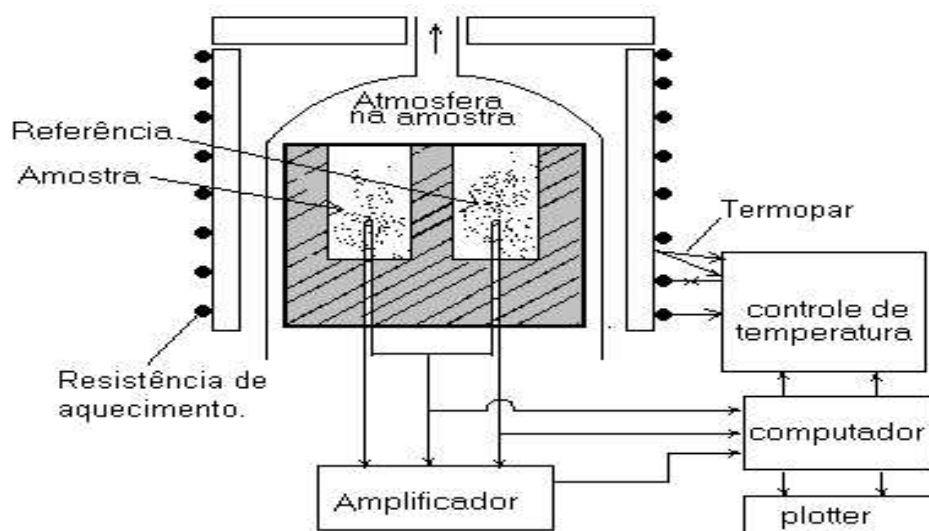


Fig. 3.16: Diagrama esquemático do aparato clássico de DTA. Os conjuntos da amostra e da referência são aquecidos por uma única fonte de calor, com taxa de aquecimento programada, e a eventual diferença de temperatura será registrada pelos termopares^[23].

Para casos reais, um termograma é semelhante ao do esquema da figura 3.17: a linha de base (AB e DE) corresponde a porções da curva nas quais ΔT é aproximadamente zero; a largura do pico (B'D') é o intervalo de tempo ou de temperatura em que ocorreu a transição de fase; e a energia absorvida ou emitida pela amostra será dada pela área do pico (BCDB).

A título de ilustração, na figura 3.18 o termograma de DTA para uma amostra de enxofre mostra os vários picos decorrentes das transições de fase: à temperatura de 113°C ocorre uma mudança de fase da forma cristalográfica rômica à monoclinica, 124°C corresponde ao ponto de fusão do elemento que forma um líquido amarelo claro de baixa viscosidade, constituído por moléculas “anelares”, o e enxofre comporta-se como um líquido monomérico comum. Por volta de 170°C suas propriedades variam drasticamente

pois as moléculas anelares abrem-se e dão lugar a longas cadeias poliméricas^[24], ocorrendo a chamada transição de polimerização; finalmente, o pico em 446°C corresponde ao seu ponto de ebulição^[25].

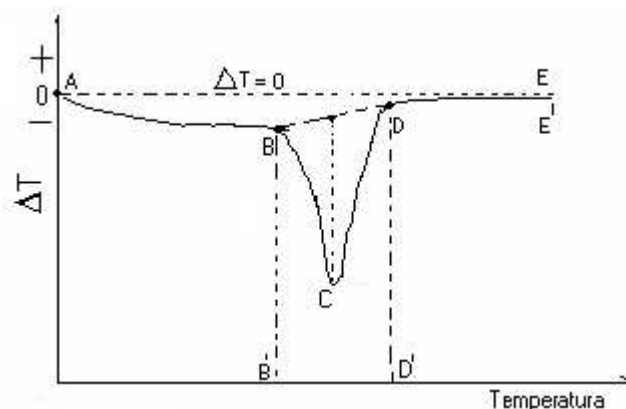


Fig. 3.17: Termograma típico de uma DTA, com destaque para as irregularidades da forma do termograma.

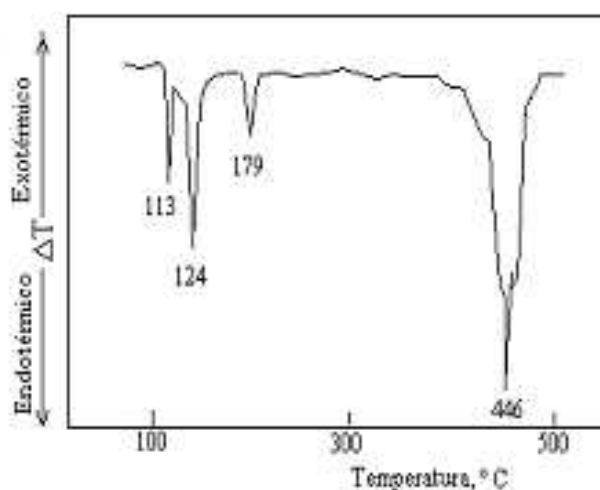


Fig. 3.18: Termograma de DTA para o enxofre e os pontos de ocorrência de transições de fase^[25].

Outro exemplo de análise de uma curva de DTA é mostrado pela figura 3.19 para o aquecimento de um dado polímero^[26]. O primeiro máximo ocorre quando o polímero começa a cristalizar em microcristais e o calor é liberado pela amostra (processo exotérmico) provocando aumento de temperatura de sua vizinhança. O mínimo observado é consequência da fusão dos microcristais (processo endotérmico). O segundo máximo ocorre quando o aquecimento é efetuado na presença de ambiente não-inerte (O_2 ou ar) que resulta numa oxidação exotérmica do polímero^[27].

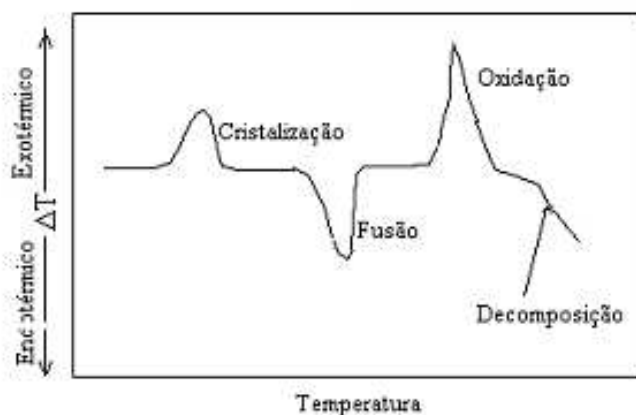


Fig. 3.19: Esquema de um termograma diferencial mostrando alguns tipos de alteração que podem ocorrer em polímeros.

Assim, as curvas e os picos DTA nos revelam processos físicos endotérmicos (como fusão, vaporização e absorção) e exotérmicos (como adsorção e cristalização); reações químicas endotérmicas (desidratação e redução em atmosfera atuante de decomposição) e exotérmicas (oxidação, polimerização e reações catalíticas); além da quantidade de energia absorvida ou liberada nesses processos.

3.3.3 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Através desta técnica, o valor de ΔT durante as transições de fase é convertido, por calibração, em uma diferença de potência ΔP e o analisador térmico registra no termograma a variação do fluxo diferencial de calor associado à mudança térmica da amostra, em função da temperatura, para transições ou reações exotérmicas ou endotérmicas.

A curva de termograma do DSC representa a variação de ΔP por temperatura da referência ou pelo tempo de aquecimento. Como a área dos picos da curva é proporcional à massa do composto estudado, pode-se medir a variação de entalpia em função da massa da amostra.

Na figura 3.20(a) representamos o esquema básico de um DSC, destacando os fornos e os sensores para de medidas de temperatura. A amostra e a referência, que geralmente têm massas entre 5 e 10 mg, são colocadas em cadinhos e inseridas no interior do forno, conforme ilustra a fotografia da figura 3.20(b).

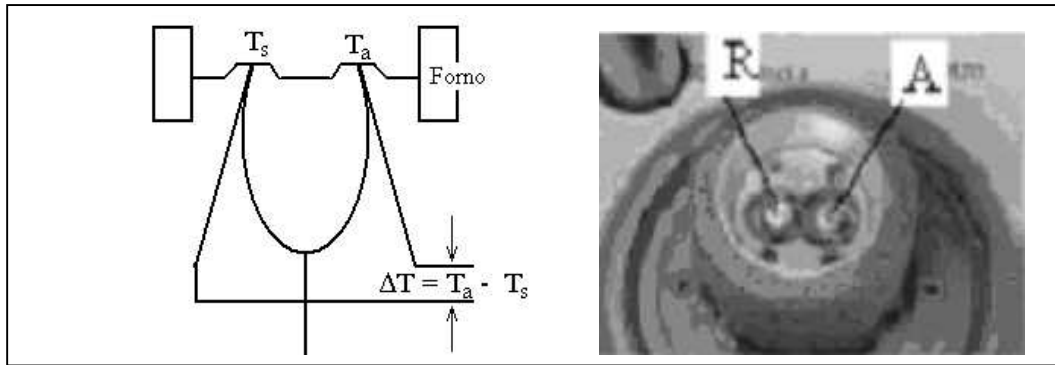


Fig. 3.20: (a) Diagrama básico de um DSC e sensores de temperatura; (b) Forno de DSC com amostra(A) e referência (B)^[28].

Quando ocorre alguma reação na amostra, o sistema é perturbado e causa diferença de temperatura entre os dois microfornos, instantaneamente um dispositivo fornece um fluxo de energia por unidade de tempo para restaurar a variação de temperatura entre amostra e referência. Esse fluxo de energia por tempo, Φ_m , é proporcional à potência da energia da reação ocorrida ΔP na amostra. Desse modo, o instrumento de DSC pode compensar a perda ou liberação de calor da amostra compensando a potência a que fornece, ou diretamente o fluxo de calor.

Dois exemplos de equipamento de DSC por compensação de potência são ilustrados logo a seguir. O da figura 3.21 é de melhor precisão devido às pequenas dimensões do forno e componentes; o da figura 3.22 é muito utilizado para análise de amostras grandes devido ao maior volume útil dos fornos cilíndricos. Ambos são projetados para trabalharem com intervalo de temperatura de -190°C a 1500°C , e velocidades máximas de aquecimento em torno de $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

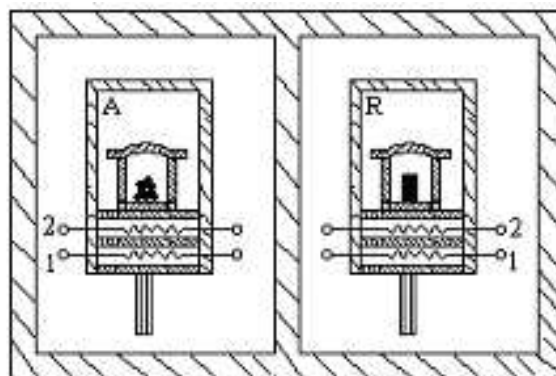


Fig. 3.21: DSC de compensação de potência . A-amostra, R-referência 1-e 2 – aquecedores dos microfornos^[26].

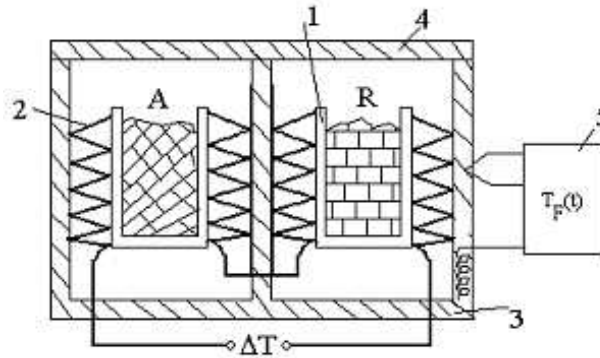


Fig. 3.22: Componentes de um DSC do tipo cilindro: A-amostra, R- referência, 1-recipiente, 2-termopar, 3 – forno, 4-tampa,5- controlador e programador^[26].

Ilustramos na figura 3.23^[26] o esquema de um DSC de compensação do fluxo de calor. Os fornos são fixados num disco de alta condutividade térmica, permitindo rápida distribuição de calor para taxas constantes de variação de temperatura. Os sensores de temperatura são integrados ao disco e cobrem aproximadamente a área de sustentação das bandejas da amostra e da referência. Geralmente esse instrumento é projetado para trabalhar a temperaturas que variam de -190°C a 1500°C , com máxima taxa de aquecimento em torno de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Assim, devido à simetria do sistema, temos iguais taxas de fluxo de calor para amostra e para a referência, e a diferença de temperatura pode ser considerada zero. Se o equilíbrio do estado de fluxo constante de calor é perturbado por transição da amostra, um sinal diferente de zero é gerado e medido como um ΔT , que é proporcional à diferença de taxa de fluxo de calor do forno da amostra, Φ_{FA} , e o da referência, Φ_{FR} . Esse instrumento mede com precisão valores de energia da transição de fase e isto deve-se à rápida resposta proporcionada pela alta condutividade térmica da base do forno, das reduzidas massas dos microfornos e o curto caminho do calor conduzido.

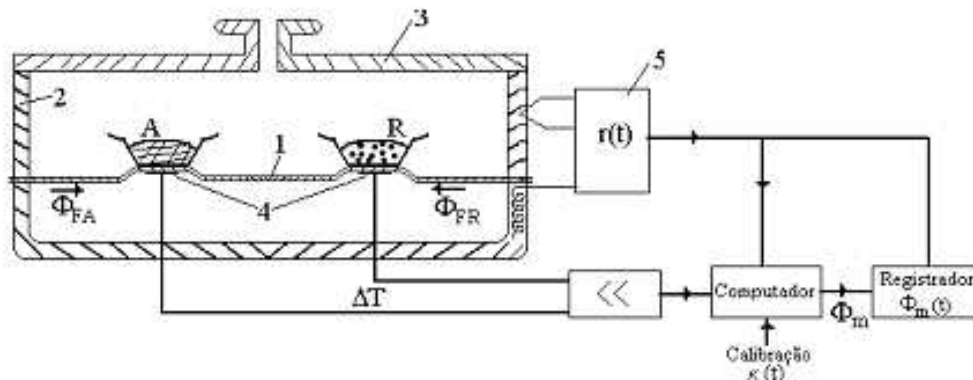


Fig. 3.23: Componentes básicos de um DSC de fluxo de calor do tipo disco. 1-disco, 2-forno,3-tampa,4-sensores de temperatura, controlador e programador^[26].

3.3.4 Fatores que Interferem na Forma do Termograma

Todas as características determinadas pelas análises térmicas são influenciadas por fatores instrumentais (forma e composição do porta-amostra, a atmosfera que circunda a amostra, velocidade de aquecimento e geometria do forno) e por características da amostra (tamanho, forma e natureza; condutividade térmica e solubilidade dos gases libertados)^[29]. Os exemplos seguintes mostram diferenças nas curvas de análise térmica quando as medidas são obtidas em diferentes condições da amostra e de instrumentos.

O termograma de decomposição de oxalato de cálcio monohidratado da figura 3.24^[26] mostra três estágios de perda de massa^[30]. O primeiro dá-se entre 100°C < t < 300°C, correspondente à reação de desidratação num processo independente do ambiente em torno da amostra (N₂ ou CO₂): $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. A segunda perda de massa por volta de 425°C resulta da reação de oxalato desidratado em carbonato, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_{(g)}$, onde se observa sensibilidade expressiva com relação à atmosfera. Na reação final, $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, nota-se uma grande diferença entre o ponto de início de perda de massa nas diferentes atmosferas.

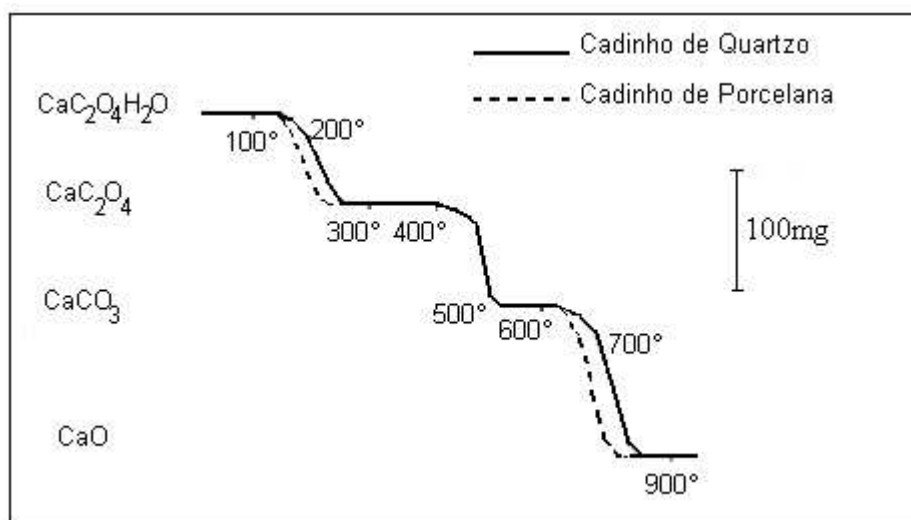


Fig. 3.24: Efeito do suporte da amostra na curva TG para $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em atmosfera de N_2 ^[26].

O carbonato transforma-se em óxido após liberação de dióxido de carbono. Em atmosfera de CO₂, representado na figura 3.25, O atraso da perda de massa é devido a uma possível “blindagem” do CaCO₃ pelo gás do ambiente.

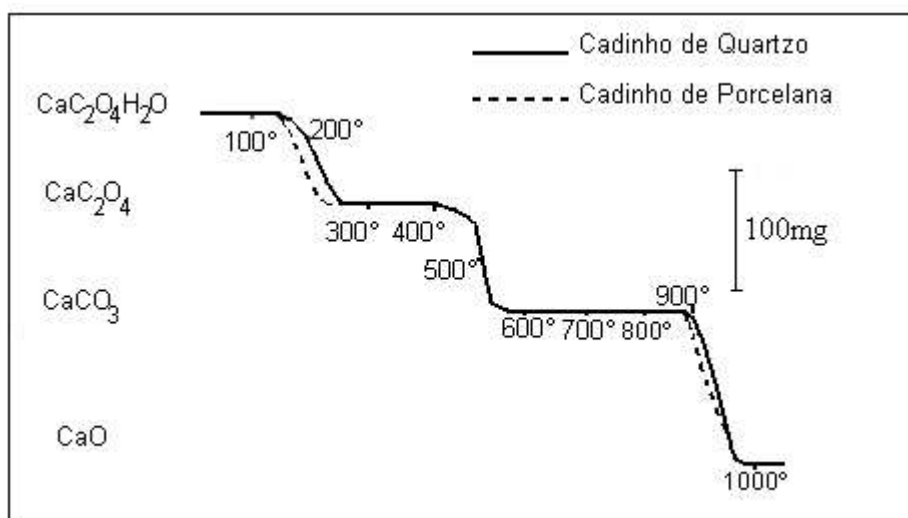


Fig. 3.25: Efeito do suporte da amostra na curva TG para $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, em atmosfera de CO_2 ^[26].

Os deslocamentos horizontais das curvas para os diferentes recipientes são justificados pelos diferentes valores de coeficientes de condutividade térmica ($\kappa_{\text{porcelana}} = 1.05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $\kappa_{\text{quartzo}} = 6,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ paralelo ao eixo b)^[25].

Geralmente, à medida que aumenta taxa de aquecimento, há um deslocamento da temperatura de termo-decomposição na curva TG, o que pode interferir até na detecção e determinação de compostos intermediários. As curvas TG da decomposição de $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ da figura 3.26 apresentam diferentes caminhos devido apenas às diferentes taxas de aquecimento, em que $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ é formado no intervalo de temperaturas entre $250 < t < 300^\circ\text{C}$, após a saída das duas moléculas do ligante 3-picolina-N-óxido. Para a menor taxa de aquecimento, o processo de libertação das moléculas do ligante 3-picNO ocorre em uma única etapa, diferentemente das demais, sugerindo que a fração de ligante libertada, entre as etapas, diminui com o aumento da taxa de aquecimento. Além disso, o intervalo de temperatura correspondente à libertação do aminóxido aromático é deslocado para a direita indicando que atinge-se mais rapidamente uma temperatura mais alta sem que haja tempo suficiente para libertação total do ligante^[31].

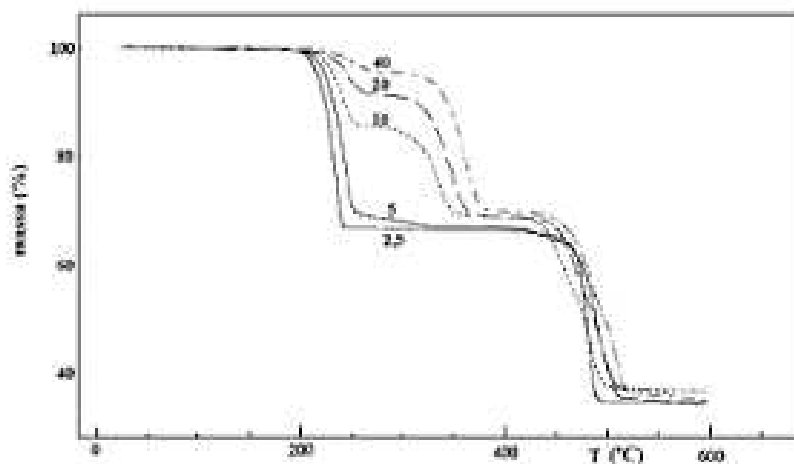


Fig. 3.26: Curvas TG do $Sm(CH_3SO_3)_3 \cdot 2(3-picNO)$ obtidas em atmosfera de ar (50ml/min), para taxas de aquecimento de 2,5; 5; 10; 20 e 40°C/min^[31].

As curvas de DSC do composto $Sm(CH_3SO_3)_3 \cdot 2(3-picNO)$ a diferentes taxas de aquecimento, reproduzido na figura 3.27, mostram picos endotérmicos relacionados com a fusão e decomposição da mesma substância anterior. De maneira geral, com aumento da taxa de aquecimento, há um aumento dos valores de temperatura correspondentes a esses eventos e diminuição dos valores de ΔH ; Isto ocorre porque parte do ligante carboniza antes da volatilização, e isso não envolve gasto de calor para libertá-lo^[31].

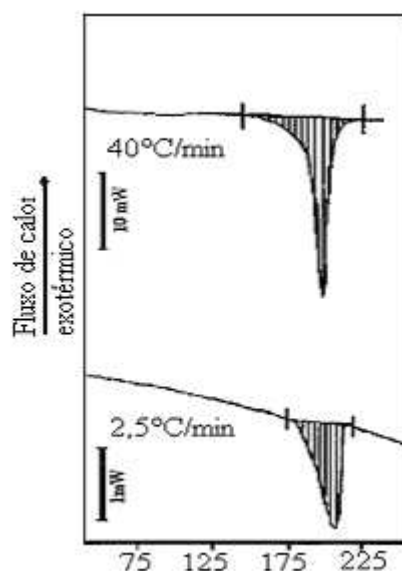


Fig. 3.27: Curvas DSC para diferentes taxas de aquecimento do composto $Sm(CH_3SO_3)_3 \cdot 2(3-picNO)$, em atmosfera de dinâmica de ar^[31].

A figura 3.28 mostra que a perda de massa do polímero PMMA inicia-se mais rapidamente quando as amostras são pulverizadas: a superfície de contato, portanto de “escape” de massa, é maior. Acredita-se que isto seja devido a uma maior superfície efetiva de contato entre amostra e ambiente, o que facilita o fluxo de massa para fora da amostra.

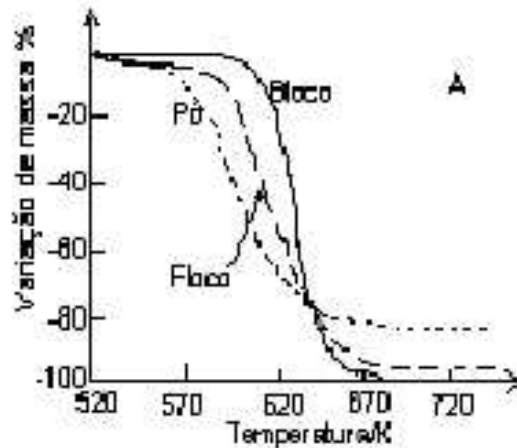


Fig. 3.28: Curva TG para diferentes formas de amostras de polímeros (PMMA-polimetacrilato de metila)^[24].

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

Ferramenta que nos permite obter informações sobre estruturas moleculares, níveis de energia e ligações químicas de compostos. A região do infravermelho no espectro eletromagnético está definida, aproximadamente, entre $3,8 \times 10^{14}$ Hz e $3,0 \times 10^{14}$ Hz, mas em geral utilizamos o *número de onda*, k , ou o inverso do comprimento de onda, que é proporcional à frequência, para especificar a radiação nos resultados de espectroscopia.

A história da espectroscopia no infravermelho começa com Isaac Newton (1642-1727), com o famoso experimento da separação das cores de luz branca por um prisma e da explicação de Newton para tal separação. Mais tarde, Willian Herschel imaginou a existência de outros componentes da luz branca, fora da região do visível, a IR. Como a região é invisível ao olho humano, Herschel precisou de um meio para detectá-la. A solução foi utilizar um termômetro de bulbo preto, que quando colocado no feixe de luz infravermelho aquece-se acima da temperatura ambiente. Finalmente, em março de 1800, Herschel colocou uma amostra de água limpa dentro de um recipiente de vidro no percurso do feixe. A

diferença entre as temperaturas antes e depois da interrupção do feixe de luz pela amostra é uma medida de absorção da luz infravermelho. Variando-se as partes do espectro que incidem na amostra, Herschel mostrou que a absorção varia como o comprimento de onda, ou a “cor”, da luz infravermelha.

A radiação no infravermelho médio ($\approx 4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) corresponde às frequências vibracionais das moléculas. A teoria de vibração molecular explica a aparência do espectro infravermelho.

3.4.1 Modos Normais de Vibração

Cada átomo possui três graus de liberdade translacionais (direções x, y e z) e, numa molécula com n átomos haverá $3n$ graus de liberdade. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou do visível, as excitações vibracionais na faixa do infravermelho e as rotacionais, geralmente, na região de microondas. Assim, como estamos interessados apenas nas energias vibracionais, podemos descartar 3 graus de liberdade para as *translações* pois não há movimentos relativos entre os átomos da célula poliatômica (cristal); eliminamos também os 3 graus referente às rotações moleculares, pela própria disposição atômica no interior do sólido. Finalmente, os $3n-6$ graus de liberdade restantes correspondem a movimentos vibracionais, que devem descrever movimentos dos núcleos de um átomo com relação aos demais.

Um modo normal de vibração é uma forma de oscilação sincronizada de átomos, ou de grupos de átomos, de uma molécula isolada ou num sólido; e tem existência independente de outros modos de vibração que possam ocorrer na matéria porque apresenta frequência característica.

Classificamos as vibrações moleculares em três principais tipos: estiramento (do Inglês *stretching*) simétrico e assimétrico: deformações radiais das distâncias entre os núcleos; e as de dobramento (ou *bending*), que são alterações dos ângulos entre as ligações, conforme figura 3.29. As moléculas podem vibrar em modos que são combinações de dois ou mais modos. No caso da molécula não linear de água ($n = 3$ átomos) a vibração pode ser dividida em três movimentos simplificados ($3n - 6 = 3$).

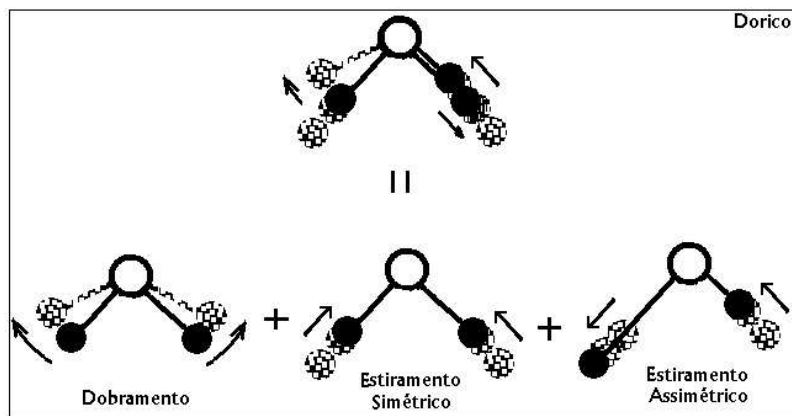


Fig. 3.29: Modos normais de vibração da água.

O modelo quântico é o mais adequado para explicação do fenômeno das vibrações moleculares: se a frequência da luz incidente sobre a amostra tem valor igual ou aproximado das suas frequência naturais de vibração, os fótons são absorvidos pela amostra e suas energias de vibrações aumentam (ressonância). Portanto, a intensidade da absorção depende da eficiência de cada modo normal para absorver um fóton de energia específica. Pelo modelo quântico, cada modo normal é associado com uma curva de energia, e conseqüentemente, com um conjunto de níveis de energia.

Fisicamente, a absorção no infravermelho ocorre quando a energia (frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck) tem mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Finalmente, devemos destacar que, para um modo vibracional ser ativo no infravermelho, isto é, absorver energia da radiação, é necessário que haja variação do momento dipolar da molécula durante esta vibração.

3.4.2 O Espectrômetro

É constituído, basicamente, de uma fonte de radiação infravermelho, um interferômetro de Michelson e um detector; além de um sistema computacional que, por cálculo da transformada de Fourier, converte a intensidade final detectada em função de posição para função de frequência. A figura 3.30 mostra o esquema geral dos componentes do espectrômetro FTIR.

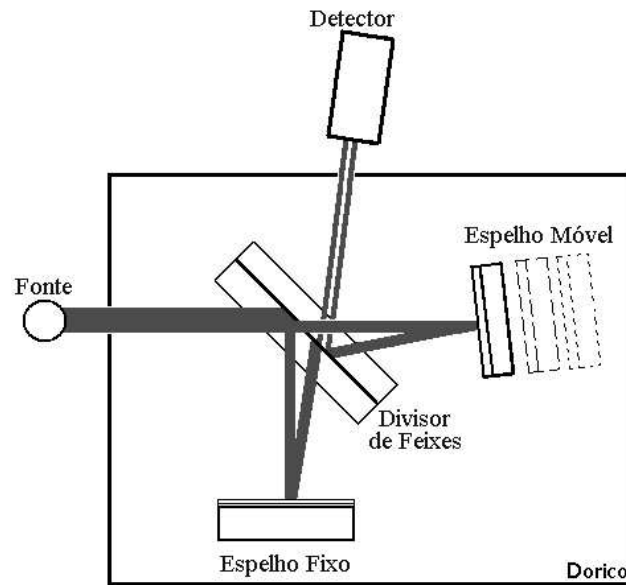


Fig 3.30: *Interferômetro de Michelson do espectrômetro de infravermelho (FTIR). No esquema o feixe que chega ao detector está separado apenas para melhor visualização, pois a medida real do detector é a interferência provocada pela superposição dos dois feixes.*

A fonte IR é um tubo de cerâmica aquecido eletricamente até 1200°C. O detector pode ser um sistema piroelétrico que opera à temperatura ambiente, substâncias fotocondutivas a baixas temperaturas (como telureto de cádmio ou mercúrio), ou simplesmente um termopar.

Em funcionamento, a radiação infravermelha emitida pela fonte é dividida pelo separador de feixes, que depois de separados, sofrem sobreposições construtivas e destrutivas dependendo da *diferença de caminho óptico*. Essa diferença de caminho óptico entre os dois feixes é causada pela variação da posição do espelho móvel, cujo deslocamento mecânico dá significado à varredura da espectroscopia.

No caso da radiação monocromática, dependendo do valor da diferença de caminho óptico entre dois feixes separados e do comprimento de onda da luz, os feixes podem gerar interferências construtivas ou destrutivas depois de recombinados no separador de feixes. Para as várias posições do espelho móvel, entre a ocorrência de um máximo e de um mínimo de interferência, os valores de intensidade apresentarão uma forma senoidal. Portanto a amplitude resultante é função seno (ou cosseno) da posição do espelho móvel. Uma amostra a ser analisada é colocada entre o detector e o separador, os feixes separados e sobrepostos são transmitidos através dela e atingem o detector, que mede alterações nas franjas de interferência dos dois feixes.

Para radiação não monocromática (de espectro contínuo), a amplitude da luz transmitida pela amostra e detectada pelo equipamento é a somatória de todas as

interferências ocorridas para cada comprimento de onda diferente da radiação incidente, cada uma delas função senoidal da posição, x , do espelho. A equação abaixo representa a resultante das intensidades em função da posição do espelho móvel:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu$$

A transformada de Fourier inversa gera o interferograma da intensidade de radiação no espaço de fase da frequência ν :

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx$$

Entre as vantagens dos instrumentos FTIR podemos destacar: simplicidade de operação e calibração, durabilidade devido ao pouco desgaste, inexistência de luz espúria devido à modulação de cada frequência (que permite uma análise por relação linear entre a concentração da amostra e a absorbância).

3.4.3 Modos Vibracionais da Molécula de Água

Segundo G. Suresh e outros^[14], as frequências dos modos vibracionais de uma molécula livre de água são 3756 (ν_3) e 3652 (ν_1) para os modos de estiramento, e 1595 (ν_2) para o modo de dobramento. Conforme relata Nakamoto na página 166^[32], em geral a água da rede cristalina absorve IR no intervalo de frequências 3550-3200 cm^{-1} para estiramento simétricos e antissimétricos de O-H, e 1630-1600 para os dobramentos de H-O-H, quando interage com outros grupos no composto através de ligações de hidrogênio. Com o aumento da força de tração das ligações de hidrogênio, os modos de estiramento vão se deslocar para frequências mais altas; e os de dobramento deslocam-se para frequências mais baixas^[14].

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As soluções para crescimento dos cristais foram preparadas a partir dos sulfatos RbSO_4 e $\text{L}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sendo L: Sm, Nd, Eu.

Não existe, do conhecimento do autor, uma descrição do comportamento dos compostos estudados com relação à sua solubilidade em água versus temperatura, $S=S(m/V, T)$. No catálogo *Handbook of Chemistry and Physics*^[33] é fornecida apenas a relação de solubilidade em água a uma dada temperatura, para cada sulfato isolado, conforme a TABELA IV.1 abaixo:

TABELA IV.1: Valores de solubilidade e temperatura de sulfatos de lantanídeos.

Composto	Solubilidade em Água (g/100ml)
Rb_2SO_4	42,4 ^(10°C) e 81,8 ^(100°C)
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,563 ^(20°C) e 1,93 ^(40°C)
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	8 ^(20°C) e 5,4 ^(40°C)
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,67 ^(10°C) e 1,99 ^(40°C)

O ponto de partida para o entendimento do comportamento da solubilidade dos sulfatos com a temperatura foi a TABELA IV.1. Na figura 4.1 fizemos gráficos ilustrativos com os dados da literatura^[33]. Porém, devemos lembrar que o as linhas retas não representam valores verdadeiros, uma vez que não temos pontos intermediários para *lugares geométricos* reais, portanto estas retas servem apenas para parametrizar o nosso conhecimento sobre o real comportamento da solubilidade destes sais.

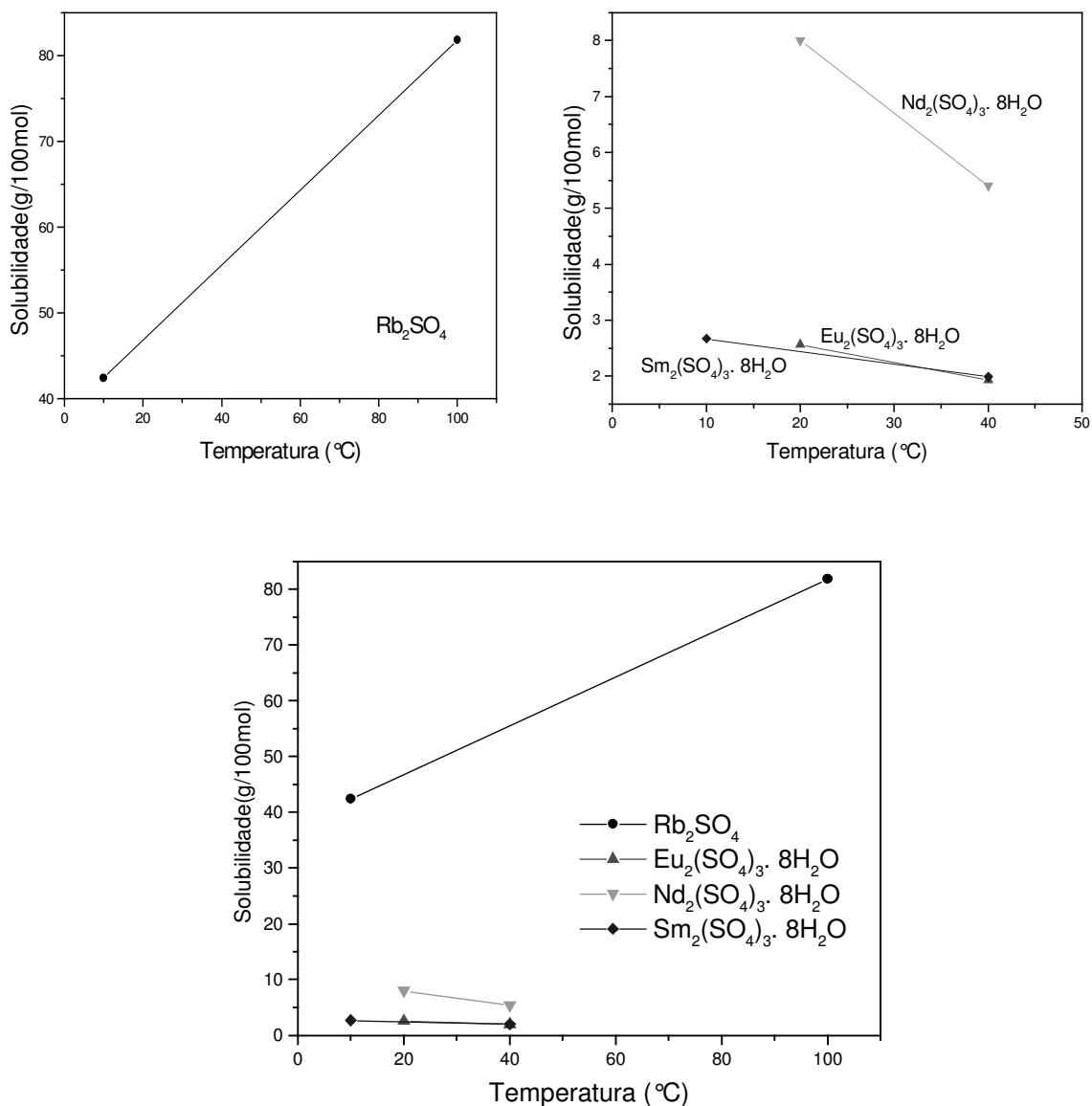


Fig. 4.1: *Comportamento da solubilidade dos sais empregados para crescer os cristais utilizados neste trabalho.*

Na literatura não existe detalhamento dos diagramas de fases ternários envolvendo sulfatos de rubídio e sulfatos de terras raras. Por esta razão seguimos os dados da literatura que sugere a composição de 3 moles de sulfatos de rubídio para um mol de sulfato de terra rara. Assim, todos os experimentos de crescimento foram feitos de acordo com este critério^[5,6].

1- Relação molar entre componentes: 3 moles do sulfato de rubídio para cada 1 mol de sulfato do lantanídeo, ou proporção de 3:1.

2- Quantidade dos reagentes: o valor da massa do sulfato de lantanídeo depende da massa do sulfato de rubídio e vice-versa, necessárias para a solução, conforme a relação:

$$\frac{m_R}{PM_R} = 3 \frac{m_L}{PM_L}$$

m_L : Quantidade de massa de sulfato do lantanídeo

PM_R : Peso molecular do sulfato de rubídio

m_R : Quantidade de massa do sulfato de rubídio

PM_L : Peso molecular do sulfato de lantanídeo

Para a solução do composto de samário tetrahidratado, escolhemos uma quantidade arbitrária de sulfato octahidratado de samário e, a partir da relação indicada acima, calculamos a massa necessária do sulfato de rubídio. A quantidade de sulfato de neodímio foi definida a partir da massa do sulfato de rubídio. Procedimento semelhante foi adotado para o composto final de európio, porém, devido à escassez do reagente sulfato de európio octahidratado, $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, selecionamos apenas uma quantidade ínfima de sulfato para a solução.

As quantidades de massa requeridas para cada composto e suas relações molares estão indicadas na TABELA IV.2, que também nos mostra a equação química de formação do monocristal, e obedece à seqüência:

3. (Sulfato de Rubídio) + 1.(Sulfato de Lantanídeo octahidratado) \Rightarrow 1.Composto de lantanídeo tetrahidratado.

TABELA IV.2: *Relação entre as massas dos compostos para síntese de amostras.*

T (°C)	mol	Sulfato de Rubídio (M.M. g/mol)	mol	Sulfato de Lantanídeo (M.M. g/mol)	Composto Resultante
		Massa (g)		Massa (g)	
30	3	Rb ₂ SO ₄ (267)	1	Nd ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O (720,79)	RbNd(SO ₄) ₂ .4H ₂ O
		2,5g		2,2497 g	
30	3	Rb ₂ SO ₄ (267)	1	Eu ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O (736,23)	RbEu(SO ₄) ₂ .4H ₂ O
		1,6120g		1,5 g	
30	3	Rb ₂ SO ₄ (267)	1	Sm ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O (733,01)	RbSm(SO ₄) ₂ .4H ₂ O
		3,2783g		3,0 g	

Após a medição com balança analítica, quatro casas decimais, as massas dos sulfatos foram colocadas em um béquer. Adicionou-se água deionizada sob agitação mecânica até que houvesse aparente diluição total, o que demandou em torno de 1000ml, dependendo da terra rara.

Cada solução foi preparada, levada à estufa, e mantida à temperatura de 30⁰C. Após considerada a diluição total, a substância foi filtrada e levada para outro recipiente, o qual encerramos com papel de celofane transparente para evitar evaporação rápida. Finalmente, um orifício de aproximadamente 20 mm² no papel permitiria controlar a taxa de evaporação. Após aproximadamente dois meses foi observado o crescimento de monocristais de terras-raras de alguns milímetros cúbicos. Com uma pinça, retiramos os cristais de dentro da solução aquosa, secamos com papel higiênico macio e observamos por microscópio óptico o hábito, os planos de clivagem, as inclusões e a coloração. Para futuras medições de difração de raios X, selecionamos amostras que apresentavam menor quantidade e tamanho de inclusões.

A solução líquida apresenta coloração com tonalidade parecida com a do cristal formado e observamos também que os cristais obtidos têm a cor do sulfato do lantanídeo octahidratado utilizado na respectiva solução.

TABELA IV.3: *Coloração das amostras cristalinas sintetizadas.*

Cristal	Coloração
$\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Arroxeadado / Púrpuro
$\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rosa claro
$\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Amarelo claro

As imagens de fotografias ampliadas abaixo evidenciam as cores e morfologia dos cristais obtidos. As amostras da foto têm maior aresta com cerca de 3mm de comprimento.

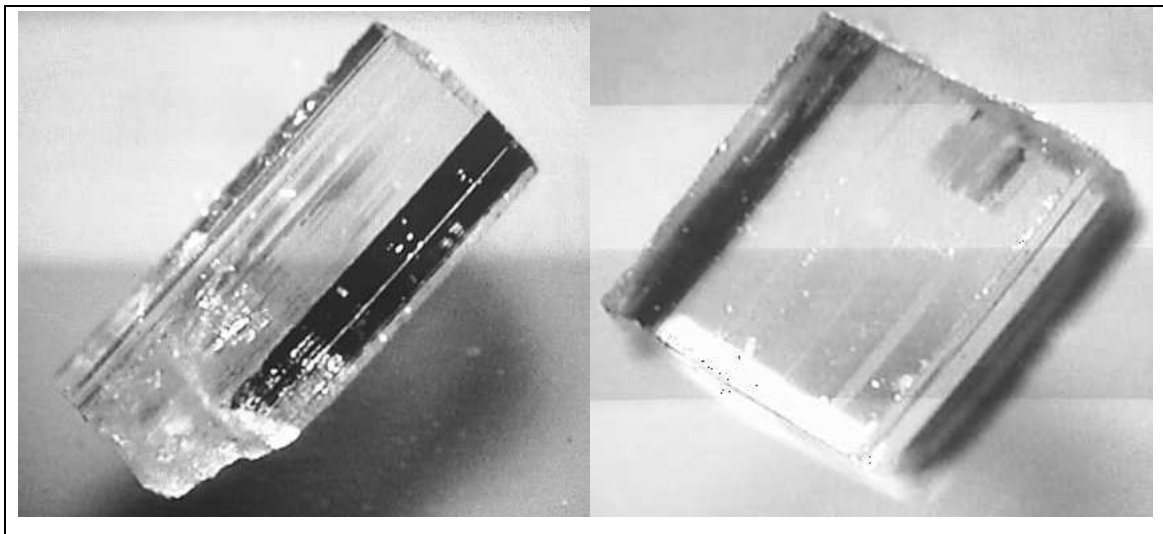


Fig. 4.2: *Amostras de $\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas no laboratório de crescimento de cristais do DEFIS/UFOP na proporção de 3:1 e crescidas á temperatura de 30 °C.*

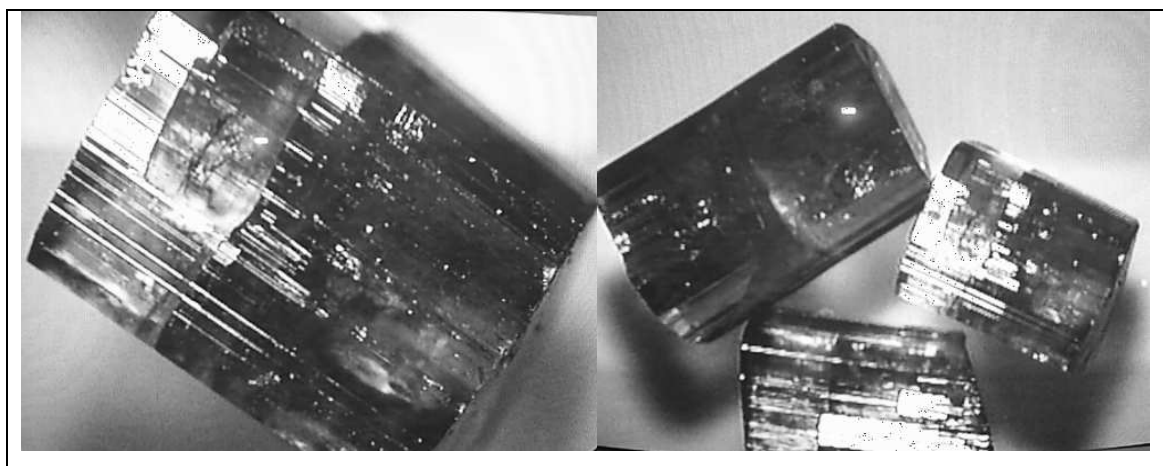


Fig. 4.3: *Amostras de $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintetizadas no laboratório de crescimento de cristais do DEFIS/UFOP na proporção de 3:1 e crescidas á temperatura de 30 °C.*

Os elementos da série dos lantanídeos têm dois elétrons na camada mais externa, numa configuração $6s^2$ e, como na seqüência da tabela periódica o aumento do número atômico corresponde a um aumento de elétrons no subnível $4f$, constituem o bloco f . Os elétrons f são “enterrados” no interior dos íons de tal forma que não participam de ligações químicas.

A TABELA IV.4 mostra a configuração eletrônica do lantanídeo utilizado em nossos compostos; note que como há poucos elétrons na camada mais externa para participar de ligações, deverá haver poucos compostos com tais elementos puros. Porém, para íons $3+$ trivalentes, elétrons desemparelhados do subnível f estarão livres para ligações. De onde concluímos que são mais comuns os compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalente, em que os cátions com carga $+3$ apresentam configurações estritamente $4f^n 5d^0 6s^0$.

A TABELA IV.4: *Configuração eletrônica dos átomos das amostras.*

Z	Nome	Configuração	Íon trivalente
60	Neodímio(Nd)	$4f^4 6s^2$	$4f^1 6s^0$
62	Samário(Sm)	$4f^6 6s^2$	$4f^5 6s^0$
63	Európio(Eu)	$4f^7 6s^2$	$4f^6 6s^0$

Acreditamos também que um composto formado por cátion trivalentes demonstraria influências do subnível f em suas características físico-químicas e estruturais.

Conforme Moeller^[34], as cores características dos sais cristalinos contendo um número de íons trivalentes persistem em soluções aquosas e não aquosas, e não são afetados por alteração do ânion presente ou por adição de outros grupos complexos incolores. A TABELA IV.5 abaixo sugere que a existência de cor do composto está relacionada com o número de elétrons desemparelhados, porém somente o número de elétron e^- desemparelhados (ED) não explica a diferença entre a cor de cada composto^[34]. Estas propriedades estão relacionadas com os níveis de energia eletrônicos dos íons de terras raras.

TABELA IV.5: *Relação entre cores e número de elétrons desemparelhados.*

íon		ED	Cor
La ³⁺	Lu ³⁺	0	Transparente
Ce ³⁺	Yb ³⁺	1	Transparente
Pr ³⁺	Tm ³⁺	2	Verde
Nd ³⁺	Er ³⁺	3	Púrpuro
Pm ³⁺	Ho ³⁺	4	Rosa
Sm ³⁺	Dy ³⁺	5	Amarelo
Eu ³⁺	Tb ³⁺	6	Rosa transparente
Gd ³⁺	Cd ³⁺	7	Transparente

4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

Amostras monocristalinas dos compostos $\text{RbNd}(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e $\text{RbEu}(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram enviadas ao *Grupo de Cristalografia USP/IFSC/FFI* da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos - SP, para medição em um difratômetro *Nonius (Philips)*, provido de um detector-área. Após a coleta de dados, os arquivos nos foram enviados para solução e refinamento da estrutura de ambos os compostos, cujos detalhes relatamos a seguir.

As amostras foram submetidas a um resfriamento lento a partir da temperatura ambiente 25 °C, à taxa de 1 °C/min, acompanhado pelo monitoramento das intensidades de uma imagem de controle durante o resfriamento. Para composto $\text{RbNd}(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pontos críticos foram observados, devido à alteração nas intensidades das reflexões de controle, especialmente às temperaturas $T_1 = 248,5(5)$ K, $T_2 = 202,5(5)$ K, e $T_3 = 174,5(5)$ K. Procedeu-se a definição dos parâmetros de rede de uma célula unitária entre as temperaturas de transição, e a subsequente coleta de dados, a fim de serem usados para caracterização de uma possível fase estrutural. A TABELA IV.6 sintetiza estes resultados.

O resfriamento de T_1 a T_3 sugere transição de fase da estrutura monoclinica para triclinica, com parâmetros de rede α , β e γ notadamente diferentes, quebrando a simetria necessária para o sistema cristalino monoclinico. Abaixo de T_3 o número de reflexões aumenta consideravelmente, como esperado pela variação dos parâmetros de rede a , α e γ .

Embora houvesse indício de transições de fase a 248 e a 202K, a confirmação destes fenômenos não foi possível por técnicas de difração de raios X, pois efeitos de desordem estrutural ou fases mistas não permitiram a solução da estrutura abaixo das supostas temperaturas de transição. Entretanto, os compostos apresentam, no estado cristalino, anomalias estruturais em função da temperatura, com solução da estrutura satisfatória em duas fases: a 298K, e a 120K.

A coleta de imagens à temperatura ambiente de 298K e a 120 K, foi executada com varredura w em intervalos $\Delta w = 0,5^\circ$ para cada imagem. Monitoramento de uma imagem de controle foi medida repetidas vezes, a cada 40 imagens, para controle da estabilidade da amostra. Correções de absorção analítica, polarização e Lorentz foram aplicadas e a estrutura foi resolvida por métodos diretos utilizando-se o programa SHELXL-97^[34]. O refinamento da estrutura inclui tensor de deslocamento anisotrópico para os átomos pesados. Os átomos de hidrogênio foram localizados via instrução HFIX. Estes resultados estão sumarizados nas TABELAS IV.7 a IV.9.

À temperatura ambiente os compostos são isoestruturais, com uma estrutura cristalina consistindo de um poliedro de lantanídeo, dois tetraedros de sulfato cristalograficamente independentes, e um poliedro de rubídio (figuras 4.4 e 4.5). Nove átomos de oxigênio coordenam o lantanídeo, seis dos quais pertencentes a grupos sulfato, e três a moléculas de água. Os comprimentos e ângulos de ligação dos íons sulfato encontram-se listados nas TABELAS IV.11 e IV.13. A geometria da coordenação dos cátions rubídio e do composto de neodímio e európio encontram-se listados respectivamente nas TABELAS IV.12 e IV.14.

O refinamento da estrutura do composto de neodímio a 120K (TABELA IV.8) mostrou uma instabilidade nos tensores de deslocamento térmico de vários átomos pesados, dificultando o refinamento anisotrópico. Entretanto, a estrutura pôde ser refinada isotropicamente satisfatoriamente no grupo de espaço triclínico P-1, como indica o valor residual R de 12%. A estrutura do composto de európio (TABELA IV.10), por sua vez, pôde ser resolvida e refinada no grupo de espaço triclínico P-1, com um índice residual R abaixo de 4%. Devido à perda das operações de simetria do sistema monoclinico, e à duplicação da célula unitária, o número de sítios cristalográficos de cada um dos íons rubídio, európio e sulfato quadruplica.

TABELA IV.6: *Variação dos parâmetros de rede da estrutura dos compostos (a) RbNd(SO₄).4H₂O e (b) RbEu(SO₄).4H₂O, sob resfriamento (1 °C/min)*

(a)	Temp. medição	298 K	225 K	177 K	120 K
Grupo de Espaço Sistema Cristalino		P2 ₁ /c Monoclinico	P $\bar{1}$ Triclínico(?)	P $\bar{1}$ Triclínico(?)	P $\bar{1}$ Triclínico(?)
Parâmetros de rede (Å, °)	a	6,5816(1)	6,5128(1)	6,5875(2)	20,0265(2)
	b	18,9463(4)	18,8658(5)	18,8916(6)	19,7078(2)
	c	8,7127(2)	8,6098(2)	8,6880(2)	8,6882(1)
	α	90	89,964 (1)	91,553(1)	83,891(1)
	β	96,217(1)	96,715(1)	96,096(1)	89,774(1)
	γ	90	89,978(1)	90,178(1)	70,651(2)
(b)	Temp. medição	298 K	-	-	120 K
Grupo de Espaço Sistema Cristalino		P2 ₁ /c Monoclinico	-	-	P $\bar{1}$ Triclínico(?)
Parâmetros de rede (Å, °)	a	6,5416(1)	-	-	13,0869(3)
	b	18,8836(5)	-	-	18,7433(7)
	c	8,7118(2)	-	-	8,7061(3)
	α	90	-	-	89,990(1)
	β	96,212(1)	-	-	96,529(1)
	γ	90	-	-	90,010(1)

TABELA IV.7: *Detalhes do refinamento da estrutura do composto RbNd(SO₄)₂·4H₂O à temperatura ambiente*

Fórmula	RbNd(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Peso molecular (cela)	1975,58 g/mol
Sistema cristalino	P2 ₁ /c
Parâmetros de rede:	vide TABELA V.1
Volume	1080,06 Å ³
Z	4
F(000)	932
D(calc)	3,037 g/cm ³
Comprimento de onda (Å), λ	0,71073
Coefficiente de absorção linear	9,73 mm ⁻¹
2θ (max)	50,0°
Reflexões coletadas/independentes	18032 / 1892
R(int)	0,0649
Reflexões observadas (F _o >4σ)	1863
R(F)	0,0681
wR2 (all)	0,1572
Goodness-of-fit (S)	1,256
Δρ _{max} , Δρ _{min}	2,85 -3,34 e/Å ³

TABELA IV.8: *Detalhes do refinamento (isotrópico) da estrutura do composto RbNd(SO₄)₂·4H₂O à temperatura de 120K*

Fórmula	RbNd(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Peso molecular (cela)	5926,73 g/mol
Sistema cristalino	P1
Parâmetros de rede	vide TABELA V.1
Volume	3.215,20 Å ³
Z	12
F(000)	2796
D(calc)	3,061 g/cm ³
Comprimento de onda (Å), λ	0,71073
Coefficiente de absorção linear	9,80 mm ⁻¹
2θ (max)	50,0°
Reflexões coletadas/independentes	107649 / 11305
R(int)	0,0818
Reflexões observadas (F _o >4σ)	9918
R(F)	0,1203
wR2 (all)	0,2547
Goodness-of-fit (S)	1,075
Δρ _{max} , Δρ _{min}	9,33 -18,08 e/Å ³

TABELA IV.9: *Detalhes do refinamento da estrutura do composto RbEu(SO₄)₂·4H₂O à temperatura ambiente*

Fórmula	RbEu(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Peso molecular (cela)	2006,46 g/mol
Sistema cristalino	P2 ₁ /c
Parâmetros de rede	TABELA V.1
Volume	1069,84 Å ³
Z	4
F(000)	944
D(calc)	3,114 g/cm ³
Comprimento de onda (Å), λ	0,71073
Coefficiente de absorção linear	10,83 mm ⁻¹
2θ (max)	50,0°
Reflexões coletadas/independentes	20866/1888
R(int)	0,0589
Reflexões observadas (F _o >4σ)	1672
R(F)	0,0237
wR2 (all)	0,0604
Goodness-of-fit (S)	1,068
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0,94 -1,35 e/Å ³

TABELA IV.10: *Detalhes do refinamento da estrutura do composto RbEu(SO₄)₂·4H₂O à temperatura de 120K*

Fórmula	RbEu(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Peso molecular (cela)	4012,91 g/mol
Sistema cristalino	P1
Parâmetros de rede	vide TABELA V.1
Volume	2121,68 Å ³
Z	8
F(000)	1888
D(calc)	3,141 g/cm ³
Comprimento de onda (Å), λ	0,71073
Coefficiente de absorção linear	10,92, mm ⁻¹
2θ (max)	50,0°
Reflexões coletadas/independentes	28373 / 7065
R(int)	0,0840
Reflexões observadas (F _o >4σ)	3142
R(F)	0,0393
wR2 (all)	0,1667
Goodness-of-fit (S)	0,890
Δρ _{max} , Δρ _{min}	2,30 -2,76 e/Å ³

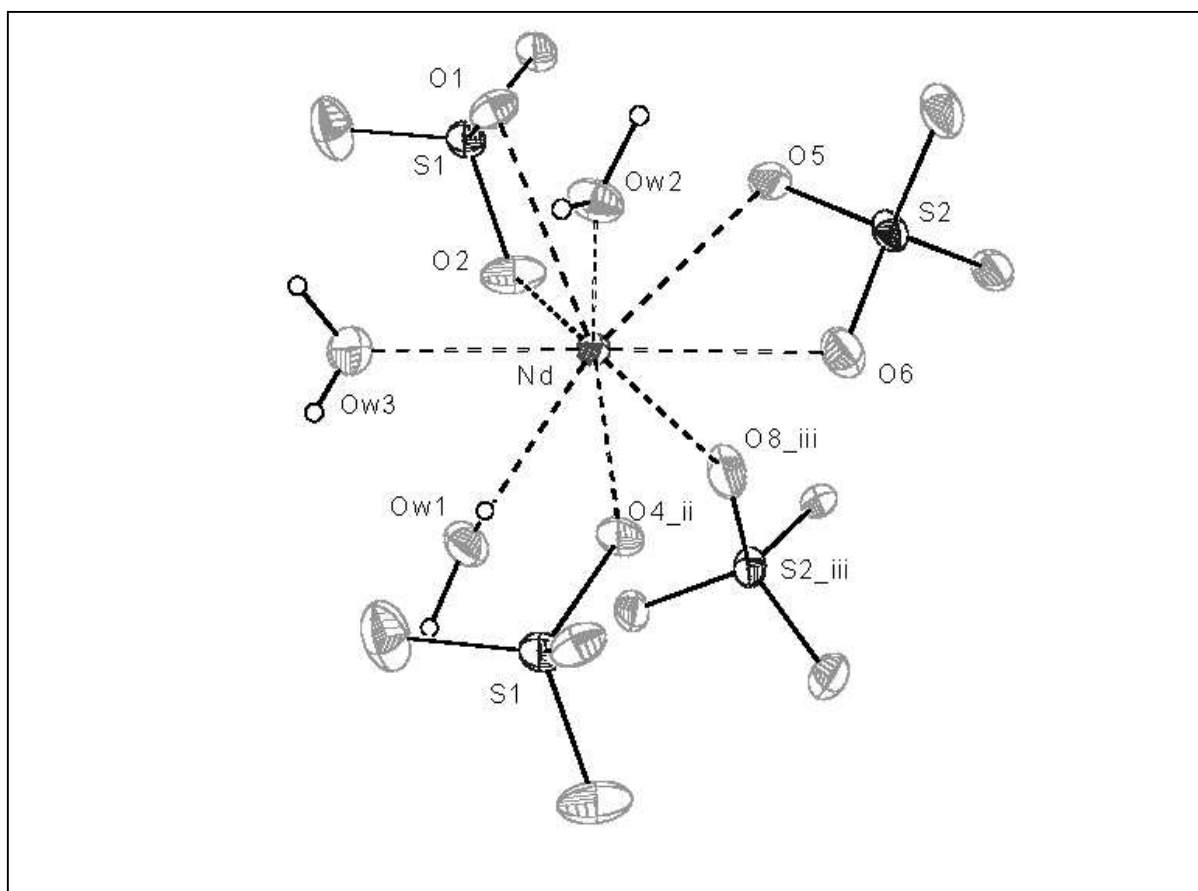


Fig. 4.4: Coordenação do átomo Nd por átomos de oxigênio do grupo SO_4 e de moléculas de água (Ow1, Ow2 e Ow3) à temperatura ambiente no composto $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

TABELA IV.11: Comprimentos de ligação(Å) e ângulos de ligação($^\circ$) no composto $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura ambiente

S1-O	O-S1-O
O3	1,444 (14)
O4	1,457 (12) 110,8 (8)
O2	1,473 (13) 112,1 (9) 109,5 (8)
O1	1,489 (12) 110,4 (8) 109,9 (8) 103,8 (7)
S2-O	O-S2-O
O6	1,445 (13)
O8	1,454 (13) 113,4 (9)
O7	1,469 (12) 111,7 (8) 109,0 (7)
O5	1,496 (13) 105,4 (7) 107,5 (8) 109,7 (8)

TABELA IV.12: Distâncias (Å) Nd-O e Rb-O (temperatura ambiente)

Nd-O	
O8 ⁱⁱⁱ	2,406 (13)
O4 ⁱⁱ	2,416 (12)
Ow3	2,460 (12)
Ow2	2,489 (12)
O2	2,493 (13)
O5	2,519 (12)
Ow1	2,554 (12)
O6	2,553 (13)
O1	2,572 (11)
Rb-O	
O6 ⁱⁱⁱ	2,956 (14)
Ow4 ⁱⁱⁱ	2,950 (22)
O5 ⁱⁱ	3,011 (13)
O5 ⁱ	3,063 (12)
Ow2 ⁱⁱⁱ	3,227 (14)
O7 ⁱⁱ	3,387 (15)
O4 ⁱ	3,394 (14)
O6	3,413 (14)
O1 ⁱ	3,454 (13)
O8 ⁱ	3,528 (17)
O4 ⁱⁱ	3,550 (13)
O2 ⁱⁱ	3,614 (17)
(i)	x-1, -y+1/2, z+1/2
(ii)	x-1, y, z
(iii)	x, -y+1/2, z+1/2
(iv)	x+1, y, z
(v)	x, -y+1/2, z-1/2
(vi)	x+1, -y+1/2, z-1/2

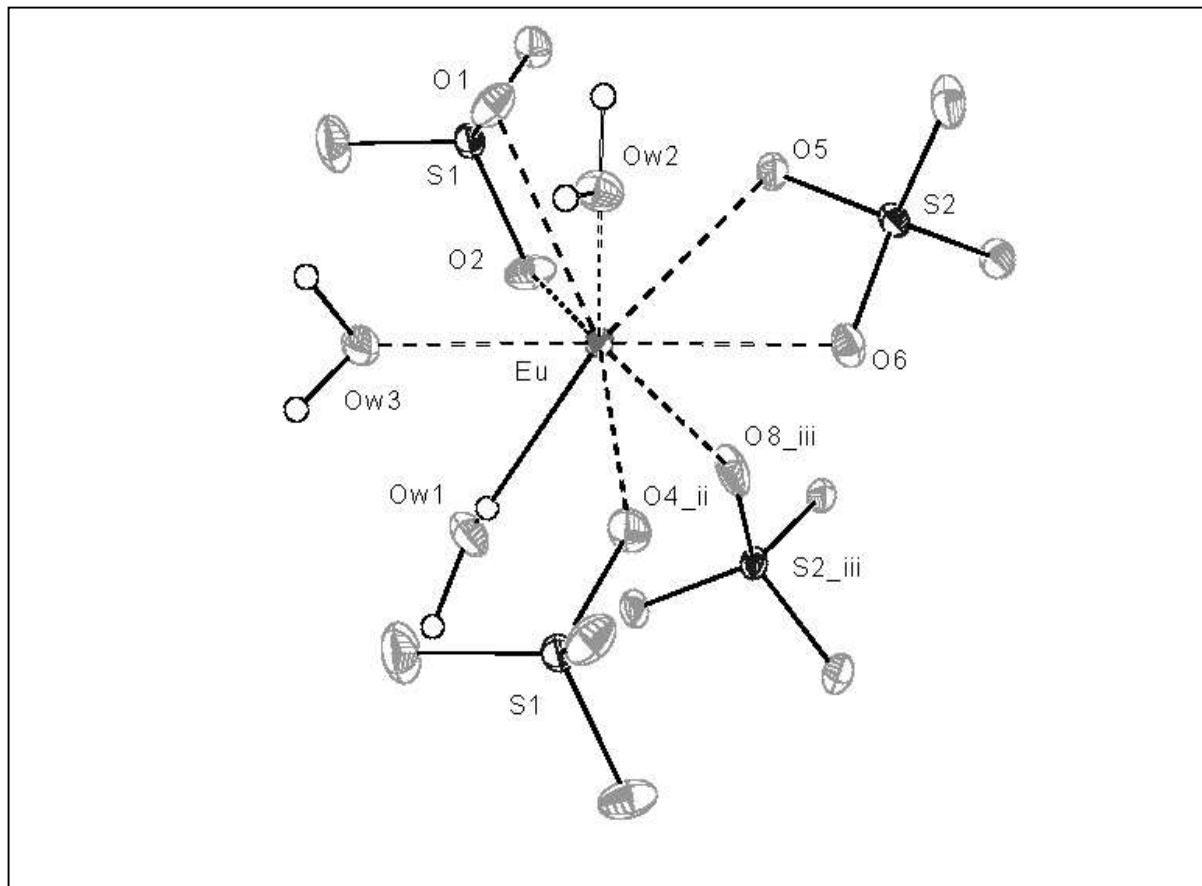


Fig.4.5: Coordenação do átomo Eu por átomos de oxigênio do grupo SO_4 e de moléculas de água (Ow1, Ow2 e Ow3) à temperatura ambiente no composto $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

TABELA IV.13: Comprimentos de ligação(Å) e ângulos de ligação($^\circ$)no composto $RbEu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à temperatura ambiente

S1-O	O-S1-O		
O3	1,451 (5)		
O4	1,460 (4)	111,1 (3)	
O2	1,477 (5)	112,6 (3)	109,0 (3)
O1	1,484 (5)	109,9 (3)	109,7 (3) 104,3 (2)
S2-O	O-S2-O		
O7	1,464 (4)		
O8	1,458 (5)	109,7 (3)	
O6	1,476 (4)	111,9 (3)	110,0 (3)
O5	1,483 (4)	110,5 (3)	109,2 (3) 105,3 (2)

TABELA IV.14: Distâncias (Å) *Eu-O* e *Rb-O* (temperatura ambiente)

Eu-O	
O8 ⁱⁱⁱ	2,370 (4)
O4 ⁱⁱ	2,368 (4)
Ow3	2,424 (4)
Ow2	2,451 (4)
O2	2,493 (4)
O5	2,475 (4)
Ow1	2,506 (5)
O6	2,535 (4)
O1	2,557 (4)
Rb-O	
O6 ⁱⁱⁱ	2,919 (4)
Ow4 ⁱⁱⁱ	2,954 (6)
O5 ⁱⁱ	3,014 (4)
O5 ⁱ	3,086 (4)
Ow2 ⁱⁱⁱ	3,248 (5)
O6	3,353 (4)
O7 ⁱⁱ	3,389 (4)
O2 ⁱⁱ	3,421 (5)
O4 ⁱ	3,452 (5)
O1 ⁱ	3,473 (5)
O4 ⁱⁱ	3,511 (5)
O8 ⁱ	3,587 (5)
(i)	x-1, -y+1/2, z+1/2
(ii)	x-1, y, z
(iii)	x, -y+1/2, z+1/2
(iv)	x+1, y, z
(v)	x, -y+1/2, z-1/2
(vi)	x+1, -y+1/2, z-1/2

4.3 INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO NA ESTABILIDADE DAS ESTRUTURAS

As quatro moléculas de água cristalograficamente independentes formam ligações de hidrogênio, tanto como receptores quanto aceitadores. Um total de 8 ligações distintas de hidrogênio envolvem as moléculas de água de hidratação e os átomos de oxigênio dos íons sulfato. Note que enquanto três átomos de oxigênio de água (Ow1, Ow2, Ow3) fazem parte da esfera de coordenação do neodímio, apenas um átomo de oxigênio (Ow4) coordena o átomo de rubídio. Para o cristal de európio, um esquema similar para as ligações de hidrogênio pode ser adotado, exceto pelos comprimentos das ligações, devido aos distintos raios do íon lantanídeo. Obviamente, essas interações influenciam na estabilidade da estrutura cristalina desta família de compostos à temperatura ambiente.

TABELA IV.15: Geometria das ligações de hidrogênio na estrutura RbNdSTH à temperatura ambiente: átomos de oxigênio da molécula de água, Ow3 e Ow4, atuam como doadores ou receptores; Ow1 e Ow2 atuam apenas como doadores. Átomos de oxigênio de grupos sulfato, O1, O2, O3 e O7, atuam como receptores. Ow1, Ow2 e Ow3 coordenam o lantanídeo; Ow4 o átomo de rubídio.

Ligação D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D-H-A (°)	D...A (Å)
Ow1-H11...O7ⁱⁱⁱ	0,945	1,988	141,5	2,836
Ow1-H12...Ow3	0,871	2,031	153,2	2,836
Ow2-H21...O7ⁱⁱⁱ	0,856	1,890	157,2	2,699
Ow2-H22...O3^{vii}	0,855	2,092	136,4	2,775
Ow3-H31...Ow4^{viii}	0,671	2,194	162,6	2,841
Ow3-H32...O1^{vii}	0,836	1,928	165,3	2,745
Ow4-H41...O3^{viii}	0,879	2,143	127,8	2,770
Ow4-H42...O2	0,899	1,914	153,7	2,750
Operações de simetria:				
(iii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ (vii) $2-x, -y, 1-z$ (viii) $1-x, -y, 1-z$				

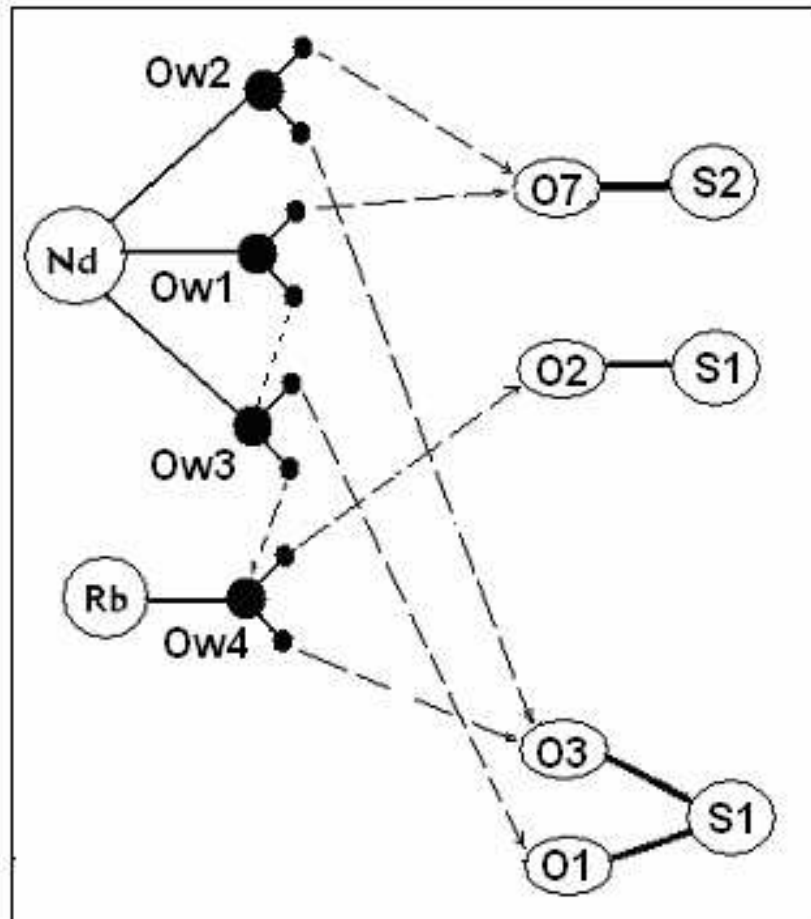


Fig.4.6: Representação esquemática das ligações de hidrogênio apresentadas na TABELA IV.15. As linhas tracejadas apontam para o receptor

O esquema mostrado na figura 4.6 sugere uma correlação entre o número de ligações de hidrogênio e a decomposição térmica sob aquecimento. Uma comparação entre as distâncias La-Ow ($\sim <2,50\text{\AA}>$) e Rb-Ow4 ($\sim 2,95\text{\AA}$) sugere que as moléculas de água de coordenação do lantanídeo necessitam de uma energia térmica maior que aquela ligada ao átomo de rubídio. Entretanto, quando submetidas a um aquecimento lento (taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), a perda de água das amostras acontece numa seqüência de 3 moles numa primeira etapa e 1 mol na segunda. Obviamente, o número de ligações de hidrogênio experimentado pela molécula Ow4, e seus comprimentos podem ter efeito substancial na estabilidade termodinâmica da estrutura.

4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

Os experimentos para análise térmica foram efetuados em duas etapas, uma no Departamento de Química-DEQUI/ICEB-UFOP sob os cuidados da Dra. Kátia Monteiro Novak que nos disponibilizou os equipamentos DSC-50 da Shimadzu Corporation para medições de DSC, e TA Instruments Modelo 2910, para medidas de TG. Considerando que os resultados de análises térmicas podem sofrer grandes alterações com as condições experimentais, refizemos as medidas no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais / UFMG, sob cuidados da Dra. Nelcy Della Santina Mohallen. Nessa segunda etapa efetuamos medidas de DSC apenas à baixa temperatura ($-110^{\circ}\text{C} < T < 55^{\circ}\text{C}$) e completamos a termogravimetria TG com medidas de DTA.

Em todas as etapas experimentais a velocidade de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Gás N_2 foi utilizado para manter o ambiente inerte dentro do forno de modo a prevenir reações adversas à decomposição. Como gás de purga, para evitar a condensação de massa evaporada no aquecimento, também utilizamos N_2 à taxa de $100\text{ml}/\text{min}$.

4.4.1 Medidas de TG e DTA

Nessa secção serão apresentadas as medidas de TG realizadas na UFOP e UFMG, a fim de se fazer uma comparação entre os termogramas e os resultados obtidos nas duas instituições e melhorar a interpretação dos resultados. Com este trabalho, vamos mostrar que a massa liberada durante o aquecimento da amostra é apenas massa de água de cristalização, e não outro grupo ou elemento que compõe a amostra. Por fim, escreveremos a fórmula química que corresponda à reação da decomposição (cinética da decomposição). A TABELA IV.16 será utilizada para cálculos dos valores percentuais de massa de cada amostra e facilitar a comparação entre os dados obtidos nos experimentos.

TABELA IV.16: *Massas moleculares e percentuais das massas moleculares de cada grupo no composto RLSTH.*

	M. M (g/mol)	RbNd (SO ₄) ₂ .4H ₂ O 493,90 (g/mol)	RbEu (SO ₄) ₂ .4H ₂ O 501,65 (g/mol)	RbSm (SO ₄) ₂ .4H ₂ O 500,00 (g/mol)
Rb	85,47	17,30%	17,04%	17,10%
Nd	144,24	29,20%	-	-
Sm	150,35	-	-	30,07%
Eu	151,96	-	30,30%	-
(SO ₄) ₂	192,12	38,90%	38,30%	38,42%
4H ₂ O	72,06	14,60%	14,36%	14,41%
Total (%)		100,00%	100,00%	100,00%

A figura 4.7 mostra as curvas de TG e DTG para os compostos RNdSTH e REuSTH. Os picos evidenciam alterações da diferença de temperatura entre amostra e a referência do instrumento para cada estágio de decomposição da amostra.

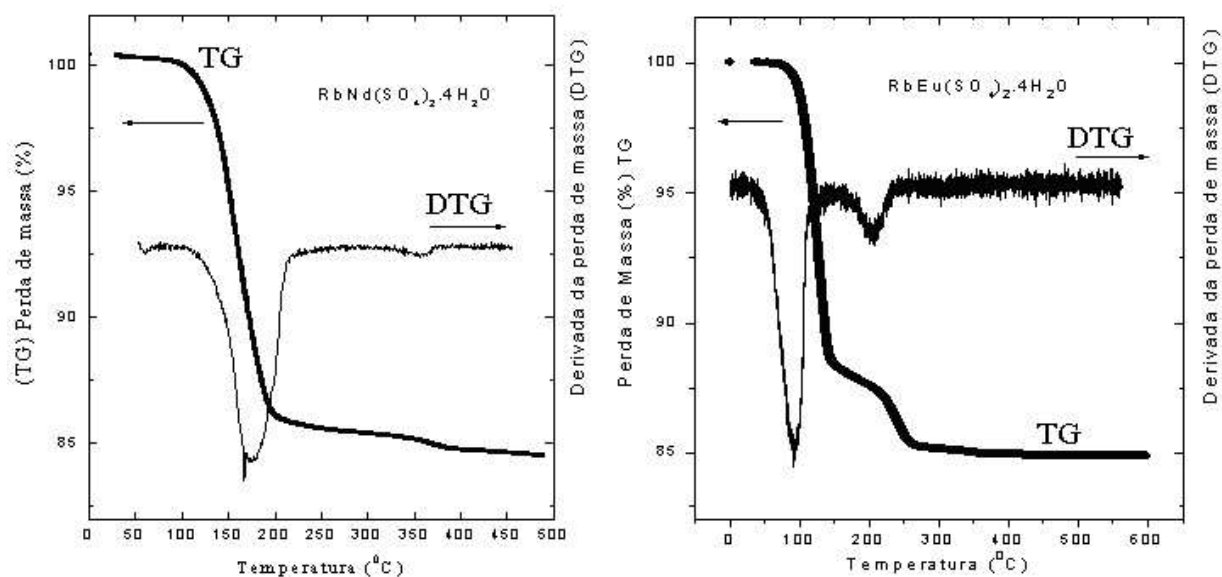


Fig. 4.7: *Gráficos de TG e DTG para as amostras compostas por neodímio e európio, respectivamente.*

Para determinação da massa molecular de parcela da amostra liberada durante o tratamento térmico, utilizando como referência os termogramas experimentais, podemos empregar a equação

$$p = \frac{A \cdot P(\%)}{100}$$

p: massa molecular da quantidade de amostra perdida;

A : massa molecular inicial da amostra;

$P(\%)$: percentual de amostra perdida, indicada pelos gráficos.

Pela lei de conservação das massas podemos montar a equação adequada para a decomposição química da amostra por tratamento térmico:



sendo que R é o restante de amostra em cada estágio após a perda de água, e p determinado pela equação acima.

4.4.1.1 - $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A curva de TG da figura 4.8 mostra dois estágios para perda de massa. No primeiro, a decomposição começa por volta de 85°C e estende-se até aproximadamente 190°C , com perda de 14,28 %. No segundo momento, até temperatura aproximada de 400°C , ocorre perda de massa equivalente a 1,11% da amostra. Acima desta temperatura torna-se termicamente estável até a temperatura máxima para a qual foi programado o equipamento.

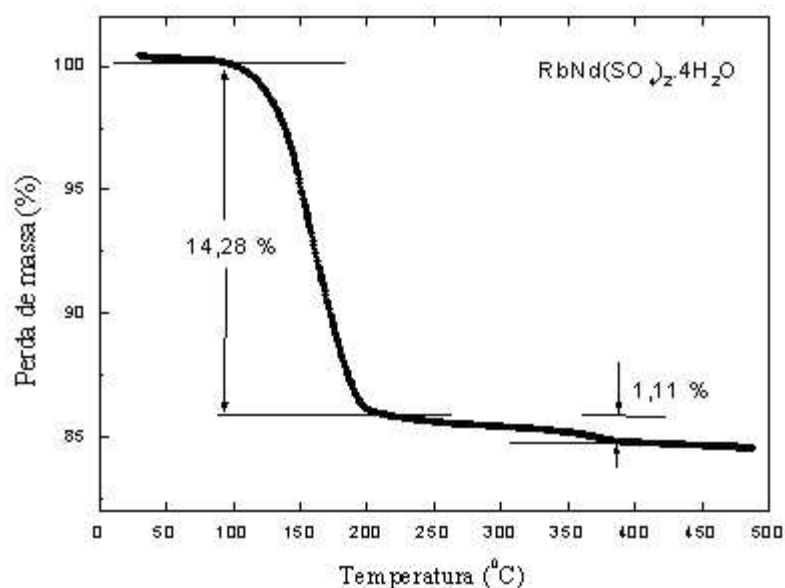


Fig. 4.8: Curva de perda de massa. Podemos considerar que a liberação de massa ocorre em dois estágios durante tratamento térmico controlado- DEQUI/UFOP.

Nos resultados das medidas realizadas para o mesmo composto na UFMG e mostradas pelo gráfico da figura 4.9, vemos apenas um estágio de decomposição de 14,39% da amostra, que começa por volta de 85°C e se estende até quase 300°C.

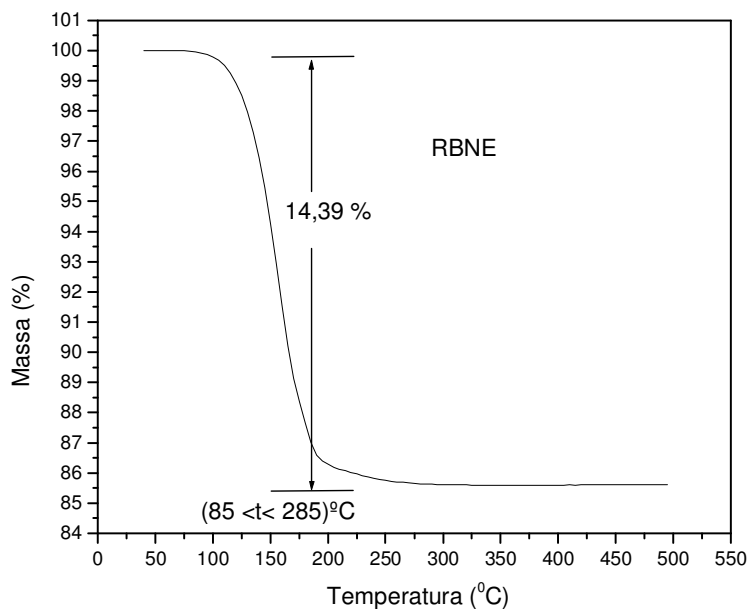


Fig. 4.9: Perda de massa do composto de neodímio; a liberação de massa ocorre em um único estágio contínuo durante tratamento térmico controlado- Depto. de Química/UFMG.

Para confirmar nossa suposição de que a substância liberada é composta exclusivamente por água de cristalização, comparamos a massa molecular percentual liberada no aquecimento com a fração molar do grupo de água do composto cristalino. Com o gráfico da figura 4.10, encontramos o número de moles liberado pela amostra em frações molares de água. A existência de equivalência confirma que apenas água está sendo liberada.

A TABELA IV.17: resume os resultados das análises termogravimétricas e as correspondentes quantidades de moles da massa liberada. Os valores de massa moleculares foram determinados pelas fórmulas matemáticas apresentadas na seção anterior.

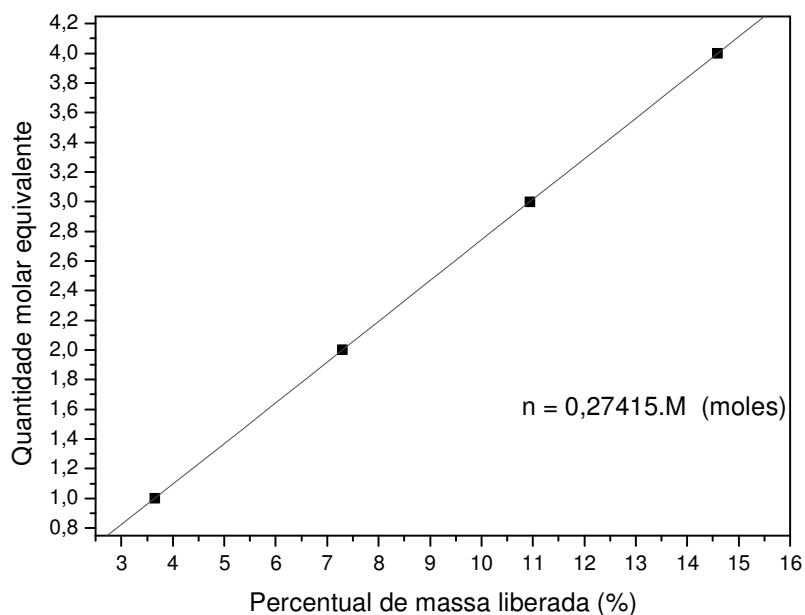


Fig. 4.10: *Relação entre massa de água desprendida durante tratamento térmico pela molaridade da água.*

TABELA IV.17: *Resultados de perda de massa de um mesmo composto por termogravimetria executada em dois diferentes laboratórios.*

	Parcela Liberada no tratamento térmico	RbNd (SO ₄) ₂ .4H ₂ O _(s) (493,89 g/mol)		
		<i>p</i> (estágio I)	<i>p</i> (estágio II)	Total
UFOP	Temperatura (°C)	85 < T < 190	T < 390	85 < T < 390
	M.M (g/mol)	70,53	4,70	75,53
	Percentual (%)	14,28	1,11	15,39
	Valor molar (mol)	3,91	0,30	4,19
UFMG	Temperatura (°C)	85 < T < 285	-	85 < T < 285
	M.M (g/mol)	71,07	-	71,07
	Percentual (%)	14,39	-	14,39
	Valor molar (mol)	3,95	-	3,95

Comparando o resultados da TABELA IV.17 para cada estágio e com dados da TABELA IV.16, podemos concluir que o composto de massa molecular mais próxima da parcela de amostra perdida é a de 4 moléculas de água, com diferença de aproximadamente

2% se considerarmos apenas o primeiro estágio e de 4% se considerarmos os dois estágios; para a amostra analisada na UFMG foi de apenas 1%.

Podemos considerar que a decomposição tenha acontecido em apenas um estágio pois a segunda é muito pequena (apenas 7%, ou $1,1 \div 15,39$, da massa perdida total na faixa de temperatura de execução experimental). Além disso, a curva de DTA/TG simultâneos (figura 4.11) mostra que não há nenhum pico na faixa de temperatura que corresponderia à segunda etapa de decomposição. Se, durante a execução do DTA não houve alteração da diferença de temperatura entre a amostra e a referência, então não houve perda de massa num segundo estágio.

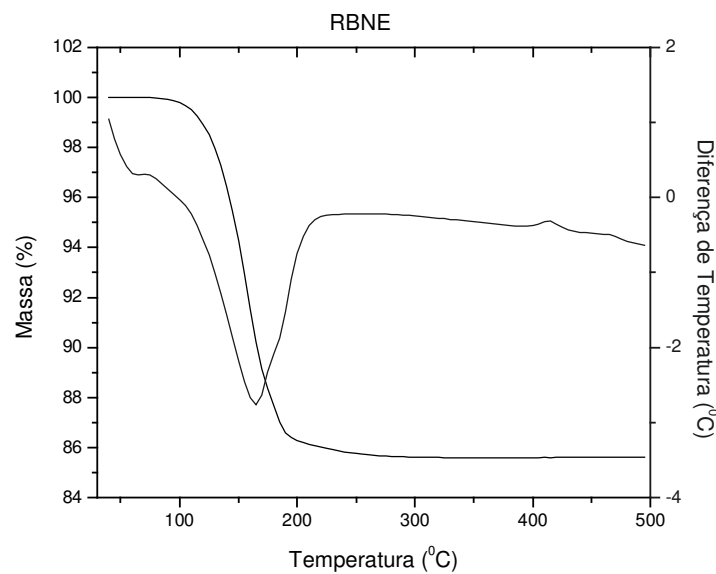
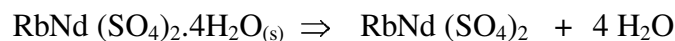


Fig. 4.11: *Curvas TG-DTA simultâneas para a mostra do composto de neodímio, Depto. de Química/UFMG.*

Assim, podemos inferir que a seqüência de decomposição de nossa amostra é dada por:



4.4.1.2 - RbEu (SO₄)₂·4H₂O

A curva de TG na figura 4.12 mostra dois estágios nítidos de perda de massa para as medidas executadas no DEQUI-UFOP. No primeiro, a decomposição começa por volta de

100°C e estende-se até aproximadamente 180°C, com perda de 12,01%. No segundo momento, até temperatura aproximada de 380°C, ocorre perda de mais 3,05% da amostra.

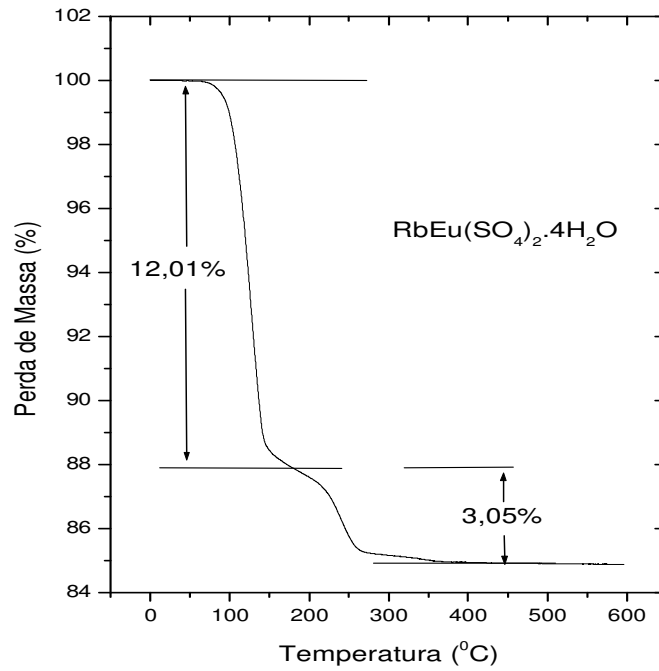


Fig. 4.12: Resultados de perda de massa para amostra de európio – DEQUI/UFOP

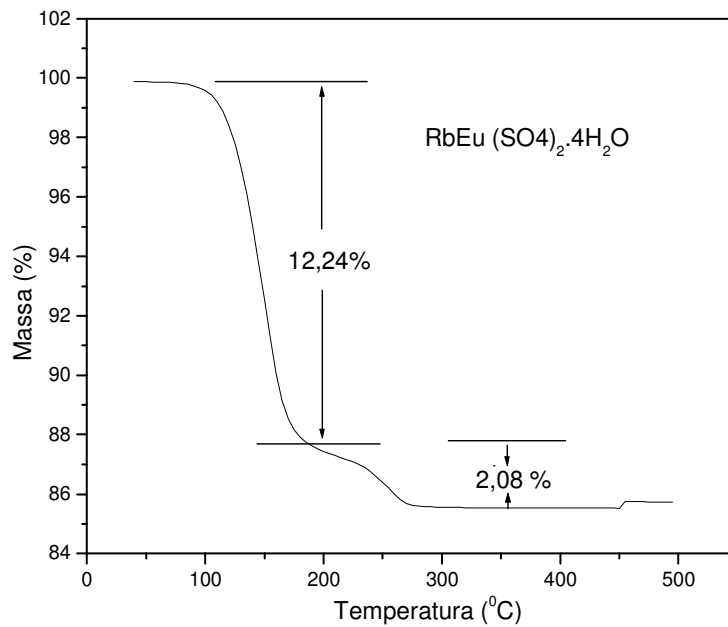


Fig. 4.13: Resultados de perda de massa para amostra de európio – Depto. de Química/UFMG

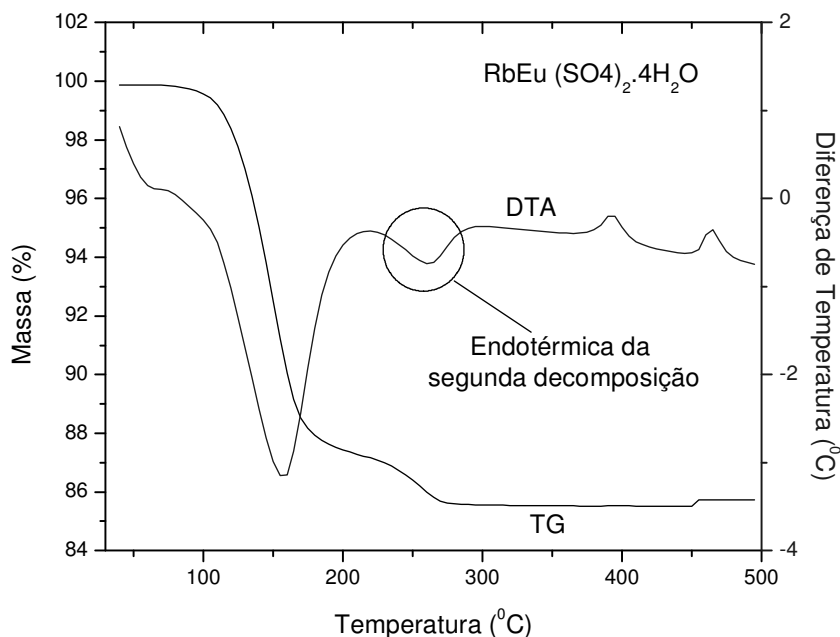


Fig. 4.14: Curvas TG-DTA simultâneas para a mostra do composto de európio, Depto. de Química/UFMG.

O pico da curva de DTA por volta de 260°C evidencia a segunda etapa de perda de massa da curva TG. Os resultados das medidas realizadas no Depto. de Química /UFMG, mostradas no gráfico da figura 4.13, apresentam também dois estágios de decomposição do material: 12,24 % com temperatura entre 65°C e 190 °C, e 2,08% no intervalo de T = 190°C a T = 280°C.

A TABELA IV.18, da mesma forma que a TABELA IV.17, resume os resultados do tratamento térmico das amostras do composto de európio.

Após os dois estágios a amostra torna-se estável e sua massa perdida equivale à massa das 4 moléculas da água com desvio de 4,85% no caso do teste realizado na UFOP; e de apenas 0,03% para o teste da UFMG. Os dois estágios de decomposição da amostra indicam que a liberação de água de cristalização ocorre para diferentes valores de energia de ligação das moléculas de água na rede cristalina. Pouco mais de 3 moles de água são liberadas na primeira etapa e aproximadamente 1 mol na segunda. As equações químicas da decomposição das amostras estão dispostas na TABELA IV.19.

TABELA IV.18: Resultados de perda de massa do composto RbEu (SO₄)₂.4H₂O por termogravimetria executada em dois diferentes laboratórios.

	Parcela Liberada no tratamento térmico	RbEu (SO ₄) ₂ .4H ₂ O _(s) (501,65 g/mol)		
		p (estágio I)	p (estágio II)	Total
UFOP	Temperatura (°C)	100 < T < 180	180 < T < 380	100 < T < 380
	M.M (g/mol)	60,259	15,30	75,56
	Percentual (%)	12,01	3,05	15,06
	Valor molar (mol)	3,29	0,84	4,13
UFMG	Temperatura (°C)	65 < T < 190	190 < T < 280	65 < T < 280
	M.M (g/mol)	61,40	10,43	71,83
	Percentual (%)	12,24	2,08	14,32
	Valor molar (mol)	3,36	0,57	3,93

TABELA IV.19: Cinética de decomposição da amostra do composto de európio.

	$\text{RbEu (SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)} \Rightarrow \text{RbEu (SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
UFOP	$\text{RbEu (SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)} \Rightarrow \text{RbEu (SO}_4)_2 \cdot (0,8)\text{H}_2\text{O}_{(s)} + (3,3) \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{RbEu (SO}_4)_2 + (4,1) \text{H}_2\text{O}$
UFMG	$\text{RbEu (SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)} \Rightarrow \text{RbEu (SO}_4)_2 \cdot (0,6) \text{H}_2\text{O}_{(s)} + (3,4) \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{RbEu (SO}_4)_2 + (4,0) \text{H}_2\text{O}$

4.4.1.3 RbSm (SO₄)₂.4H₂O

O pico centrado em T = 259°C da curva de DTA mostra que a decomposição térmica da amostra é efetuada em duas etapas.

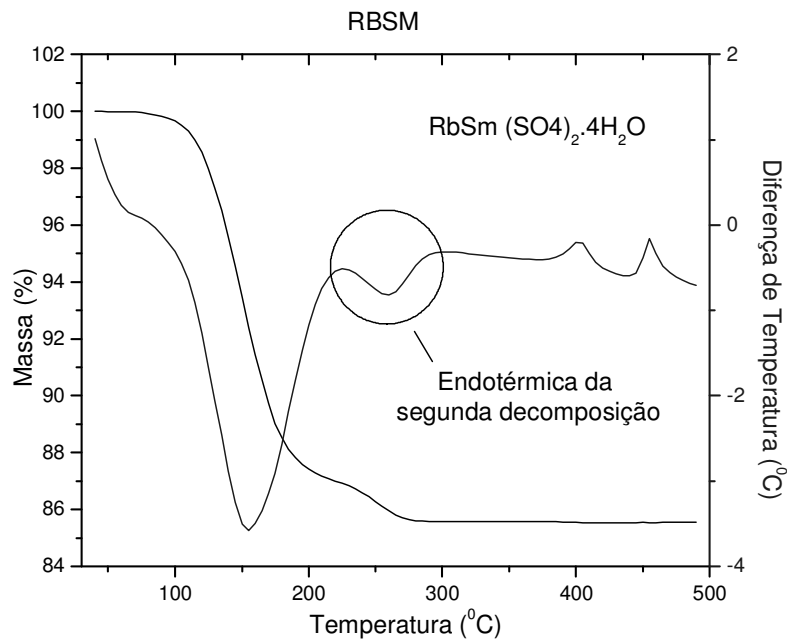


Fig. 4.15: Curvas TG-DTA simultâneas para a mostra do composto de Samário – Depto. de Química /UFMG.

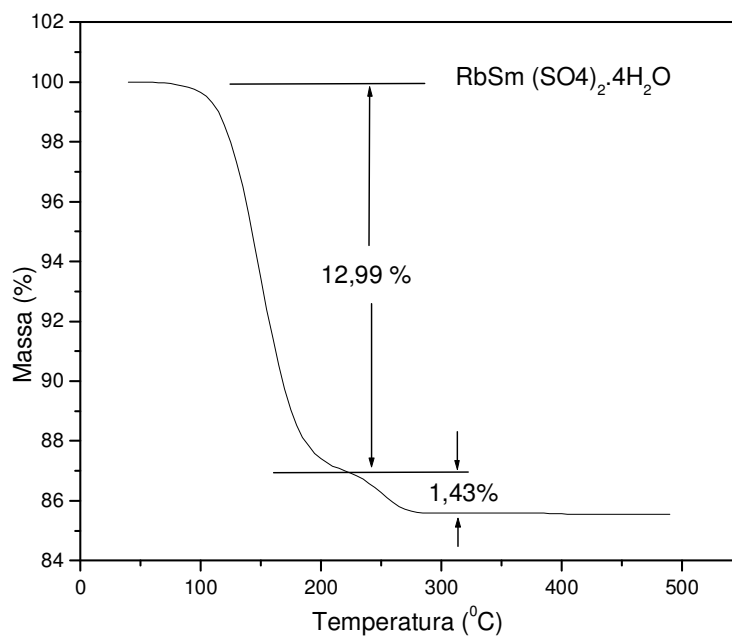


Fig. 4.16: Resultados de perda de massa para o composto de samário – Depto. de Química / UFMG.

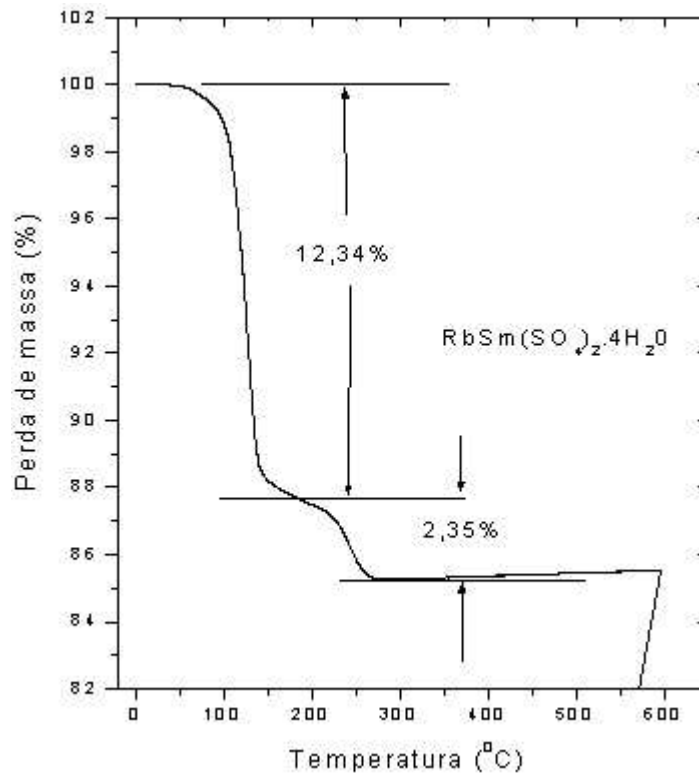


Fig. 4.17: Resultados de perda de massa para amostra de samário – DEQUI/UFOP

Os resultado das análises dos termogramas TG mostrados nas figuras 4.16 e 4.17 do composto de samário estão dispostos na TABELA IV.20. Na TABELA IV.21 estão dispostas as equações químicas de decomposição da amostra de samário.

TABELA IV.20: Resultados de perda de massa do composto de samário por termogravimetria executada em dois diferentes laboratórios.

	Parcela Liberada no tratamento térmico	RbSm (SO ₄) ₂ .4H ₂ O _(s) (500,00 g/mol)		
		<i>p</i> (estágio I)	<i>p</i> (estágio II)	Total
UFOP	Temperatura (°C)	55 < T < 182	182 < T < 285	55 < T < 285
	M.M (g/mol)	61,7	11,75	73,45
	Percentual (%)	12,34	2,35	14,69
	Valor molar (mol)	3,38	0,64	4,02
UFMG	Temperatura (°C)	55 < T < 220	T < 310	55 < T < 310
	M.M (g/mol)	64,95	7,15	72,10
	Percentual (%)	12,99	1,43	14,42
	Valor molar (mol)	3,56	0,39	3,95

TABELA IV.21: *Cinética de decomposição da amostra do composto de samário.*

Ideal	$\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
UFOP	$\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot (0,6)\text{H}_2\text{O}_{(s)} + (3,4)\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ $\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 + (4,0)\text{H}_2\text{O}$
UFMG	$\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot (0,4)\text{H}_2\text{O}_{(s)} + (3,6)\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ $\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 + (4,0)\text{H}_2\text{O}$

As análises térmicas mostram que o composto é relativamente estável após a perda de massa que ocorre até a temperatura média de 350°C. O percentual de massa liberada pela amostra até essa temperatura tem valor aproximado do valor médio percentual de água do composto cristalino. Dos resultados de difração de raios X à temperatura ambiente para o composto de neodímio e európio, admitimos que o de samário tenha mesma estrutura cristalográfica. Portanto, as moléculas de água deste composto estão apenas fracamente envolvidas em ligações de hidrogênio necessitando de pequenos valores de energia térmica para sofrerem dissociação. Assim, podemos concluir que a massa perdida consiste, predominantemente, de água de cristalização.

Nos experimentos de DTA observamos, para os três compostos estudados, dois picos exotérmicos entre 350 °C e 500 °C, que podem estar associados a processos de transformação não esperados. Uma investigação estrutural acima da temperatura ambiente poderia ser usada para esclarecer a natureza desses picos.

4.4.2. Experimentos de DSC

Foram realizadas medidas de DSC nos compostos de neodímio, európio e samário com o objetivo de se investigar o comportamento do calor específico com a temperatura e do processo de perda de água. Para melhor compreender estes resultados vamos separá-los em dois grupos: região de baixa temperatura $T < 50\text{ }^\circ\text{C}$ e região de alta temperatura $T > 50\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2.1 – Região de baixa temperatura, $T < 50$ °C

Na figura 4.18 mostramos resultados de medidas de DSC nos compostos de neodímio, samário e európio no intervalo de temperatura de -95 °C até 50 °C. Observamos três anomalias na curva de calor específico no cristal de neodímio, e apenas uma no de samário e európio; estas anomalias podem estar associadas às transições de fase estruturais nestes cristais, o que está de acordo com nossos resultados de difração de raios X nos cristais de neodímio a $T < -86,9$ °C e európio a $T < -42,9$ °C, onde a simetria destas fases é menor que a de temperatura ambiente.

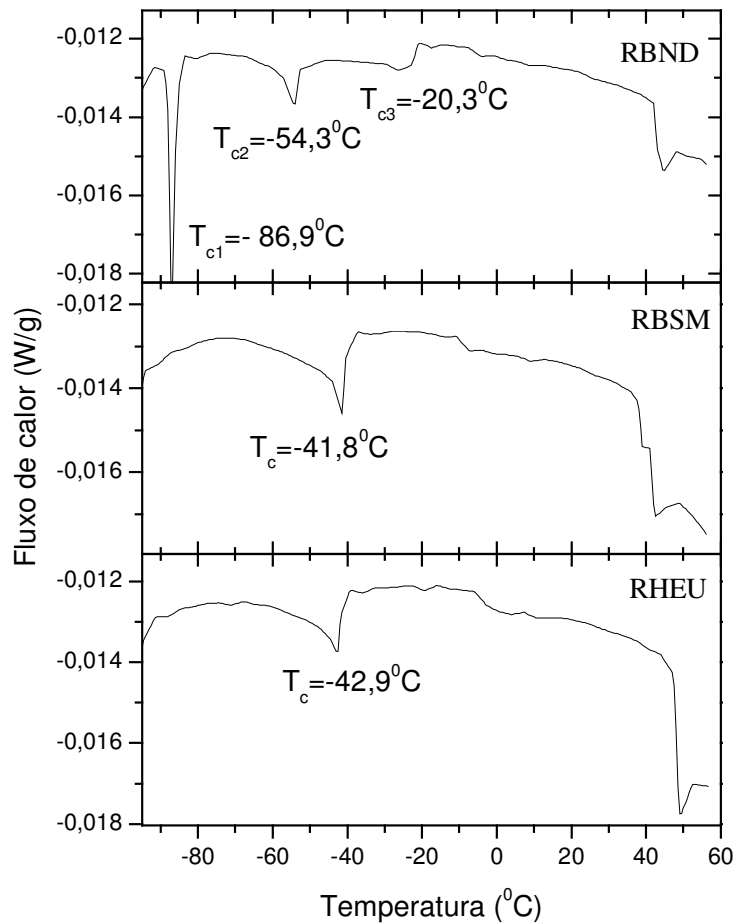


Fig. 4.18: Medidas de DSC nos cristais de neodímio, samário e európio realizadas em atmosfera de nitrogênio, com aumento de temperatura à taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A TABELA IV.22 compara os resultados de medições de temperaturas de transição de fase estrutural de baixa temperatura, obtidos com nosso experimento, com os resultados de

Misra e outros^[7,8], por ressonância paramagnética eletrônica. Podemos admitir que os valores obtidos com DSC estão em concordância com aqueles de RPE, com exceção dos pontos T_{c1} e T_{c3} para o composto de neodímio, que apresentam valor de desvio padrão (σ) relativamente alto.

TABELA IV.22: Resultados de temperaturas de transição de fase obtidas por DSC e por RPE.

Técnica	RbNd (SO ₄) ₂ .4H ₂ O			RbEu (SO ₄) ₂ .4H ₂ O	RbSm (SO ₄) ₂ .4H ₂ O
	T _{c1} / °C	T _{c2} / °C	T _{c3} / °C	T _c / °C	T _c / °C
RPE ^[7,8] *	-94,7	-53,7	-23,2	-42,7	-41,2
DSC**	-86,9	-54,3	-20,3	-42,9	-41,8
σ	3,9	0,3	1,45	0,1	0,3

* Medidas em resfriamento;

** Medidas em aquecimento.

Notemos que, para os três compostos, as temperaturas de transição medidas por DSC são ligeiramente maiores que as equivalentes por RPE, exceto T_{c3} . Esse afastamento sistemático pode estar relacionado com as diferenças de natureza dos experimentos realizados (RPE e DSC), ou pela não padronização da quantidade de amostra estudada.

Uma possível causa para este comportamento diferenciado de T_{c1} , pode ser buscada no tipo de transição de fase que se verifica nesses materiais. Os dados de RPE sugerem que a transição de fase T_{c1} no cristal de neodímio é de primeira ordem, e as demais de segunda ordem. Uma das características de uma transição de fase de primeira ordem é a presença de *histerese térmica*: a temperatura de transição no aquecimento ocorre em um valor maior do que no resfriamento, para um mesmo tipo de técnica experimental^[36]. Então, os diferentes resultados de temperatura T_{c1} obtidas nas duas técnicas podem ser previstos pelo fator histerese térmica.

No caso de uma transição de fase de segunda ordem, normalmente não se observa histerese térmica^[36], e esse argumento não justifica o grande o desvio de T_{c3} . Entretanto, se observamos o comportamento do calor específico próximo desta temperatura verificamos que a transição não está bem definida, sugerindo uma transição difusa, isto é, não se observa uma

temperatura crítica nítida na região de transição de fase estrutural, o que pode ser visto na figura 4.19.

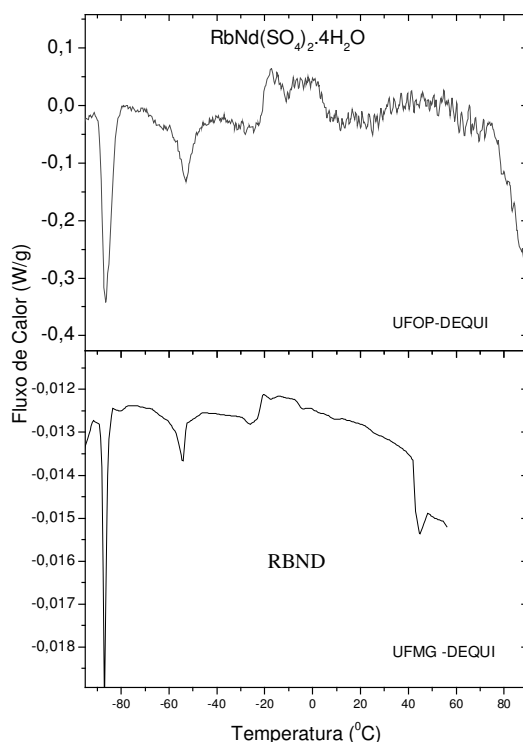


Fig. 4.19: Medidas de DSC realizadas no cristal de neodímio em dois laboratórios diferente.

4.4.2.2 – Região de alta temperatura, $T > 30$ °C

Na região de alta temperatura realizamos medidas apenas no cristal de neodímio, por restrições instrumentais. Na figura 4.20 mostramos os resultados com variação de temperatura de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio. Observa-se alterações endotérmicas em torno de 180 °C, consistindo de quatro pequenos picos: 160,8 °C; 172,7 °C; 176,4 °C e 208,7 °C.

A análise de DSC do composto de samário, feita por Jasty e outros^[6], indica a presença de quatro picos na região de perda de água: três de menor temperatura (menor barreira de potencial), associados com as energias necessárias para quebrar as ligações de três grupos de moléculas de água de cristalização. O quarto pico, de maior potencial, foi associado à energia necessária para remover as águas que já saíram da amostra e que de alguma forma impregnaram o recipiente onde se encontra a amostra^[6].

Contrário a este argumento, acreditamos que o resultado experimental obtido pode ser entendido em termos da interação das moléculas de água com sua vizinhança, visto que elas ocupam sítios cristalográficos distintos, semelhante ao resultado estrutural à temperatura ambiente. Como há quatro moléculas de água interagindo diferentemente com íons rubídio, ou neodímio, e envolvidos em ligações de hidrogênio. Conseqüentemente, pode-se inferir que há quatro grupos de moléculas, com valores distintos de energia de dissociação.

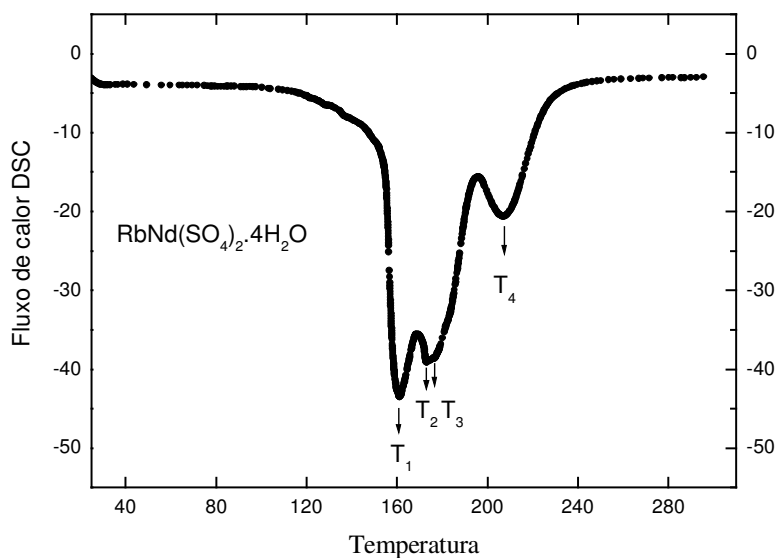


Fig. 4.20: Medida de DSC no cristal $RbNd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Variação de temperatura $10^{\circ}C/min$.

Com o intuito de elucidar melhor o comportamento das águas de cristalização no cristal de neodímio fizemos medidas de infravermelho cujos detalhes estão apresentados no capítulo a seguir.

4.5 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO - FTIR

Como no presente estudo é dada ênfase à dinâmica da perda de água pelas amostras nos tratamentos térmicos, e como a água é um dos grupos que responde com eficiência à excitação de radiação infravermelho, estudamos os espectros FTIR para os cristais de RbLSTH (L=Nd, SM e Eu) a fim de adicionar mais informações sobre as moléculas de água de cristalização dos compostos. Utilizamos um forno do laboratório de Tratamentos Térmicos DEFIS/UFOP, sob cuidados do Dr. André Barros Cota. Os experimentos de FTIR foram realizados com um Perkin-Elmer Spectrum G.X FTIR do Departamento de Química da

UFMG, sob orientação da Dra. Maria Teresinha Caruso Sansiviero. Devemos lembrar que no tratamento térmico prévio e nos experimentos de TG, as amostras foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento e condições ambientais não inertes, de modo que não poderemos exigir coerência absoluta entre os valores das temperaturas esperadas por outras técnicas.

As amostras dos compostos cristalinos foram maceradas com nujol em gral de ágata, a emulsão colocada entre janelas de KBr (para configurarem uma pastilha fina) e montadas ao porta amostras do espectroscópio. Os espectros de transmissão foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, e 16 varreduras. Foram realizadas varreduras no intervalo de frequência de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

Antes de estudarmos os resultados de amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos, fizemos testes para mostrar que mesmo em concentrações diferentes, as posições das bandas não serão alteradas para uma mesma temperatura de tratamento térmico (mostrado na figura 4.21).

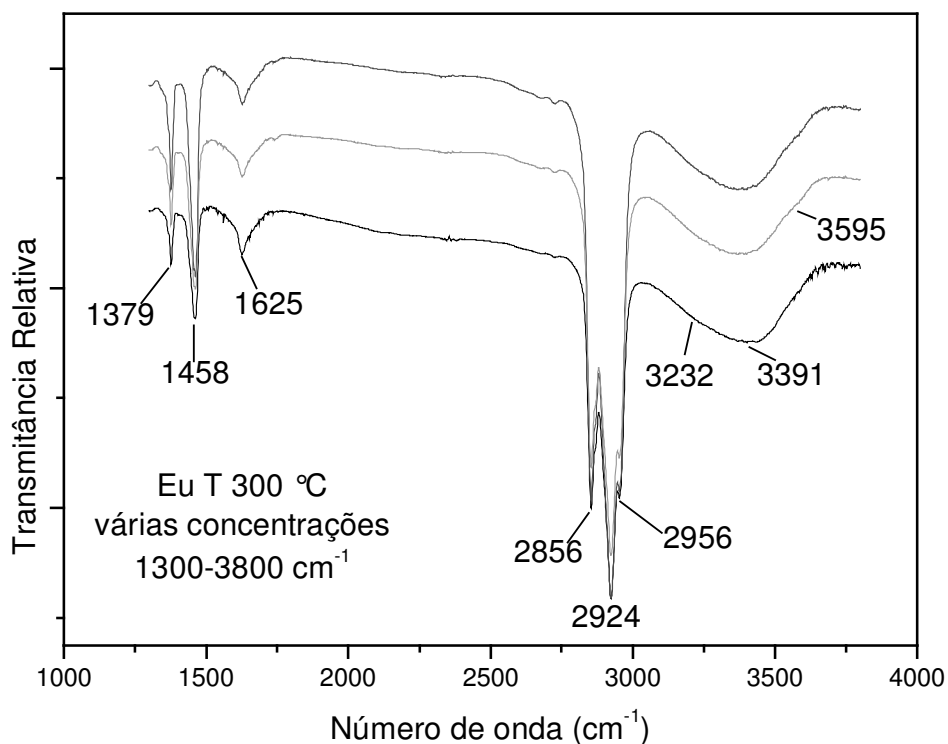


Fig.4.21: *Espectro FTIR do composto RbEuSTH: diferentes concentrações da amostra, à mesma temperatura, só ocorre alteração nas intensidades das bandas, não das suas disposições. Os grandes picos em 2856 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} e 2956 cm^{-1} correspondem às bandas características do óleo de nujol.*

No espectro do composto de neodímio à temperatura ambiente (figura 4.22) as bandas características da molécula de água podem ser identificadas: na região de estiramento encontramos uma banda na frequência de 3341 cm^{-1} e um ombro em 3557 cm^{-1} ; na região de dobramento, em 1684 e 1634 cm^{-1} .

Nossos resultados exibem frequências de estiramento em 3341 e 3550 cm^{-1} , e frequências de dobramento em 1635 e 1684 cm^{-1} , o que nos leva a crer que as moléculas de água correspondentes possam estar apenas fracamente ligadas por pontes de hidrogênio (figura 4.6 e TABELA IV.15 da secção 4.3), conforme observado por Suresh^[14] e Nakamoto^[32] em compostos de amônio com lantanídeo. Uma análise similar pode ser usada para o espectrograma do cristal de európio (não apresentado), uma vez que à temperatura ambiente os compostos são isoestruturais, conforme resultados anteriores.

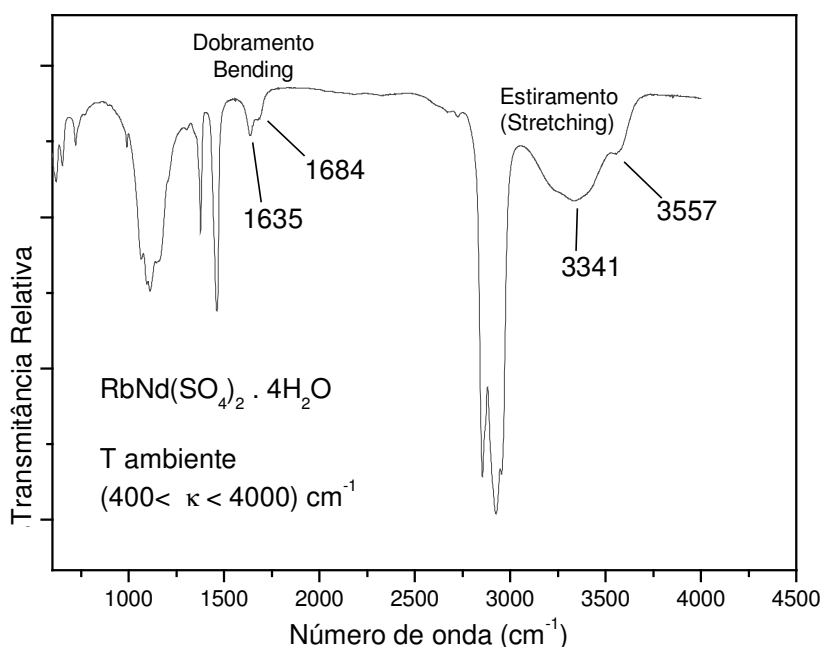


Fig. 4.22: Espectro FTIR do composto *RbNdSTH* à temperatura ambiente em emulsão de *nujol*.

Para se obter os espectros FTIR (figuras 4.22 e 4.23), executamos o procedimento de tratamento térmico descrito na introdução deste capítulo. O interesse primordial foi verificar uma eventual ausência de água após ultrapassados os limites de temperatura de desidratação da amostra. Relembramos que as condições experimentais foram muito adversas das empregadas nas análises térmicas de termogravimetria (TG) e de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

Os espectros dos compostos de neodímio e de európio, para três amostras, termicamente preparadas até as temperaturas indicadas, são praticamente indistinguíveis quanto às posições das bandas, conforme podemos notar das figuras 4.23 e 4.24, o que reforça o caráter isoestrutural da família RbLSTH. Assim sendo, analisaremos somente o espectrograma do composto de európio, a partir da figura 4.24.

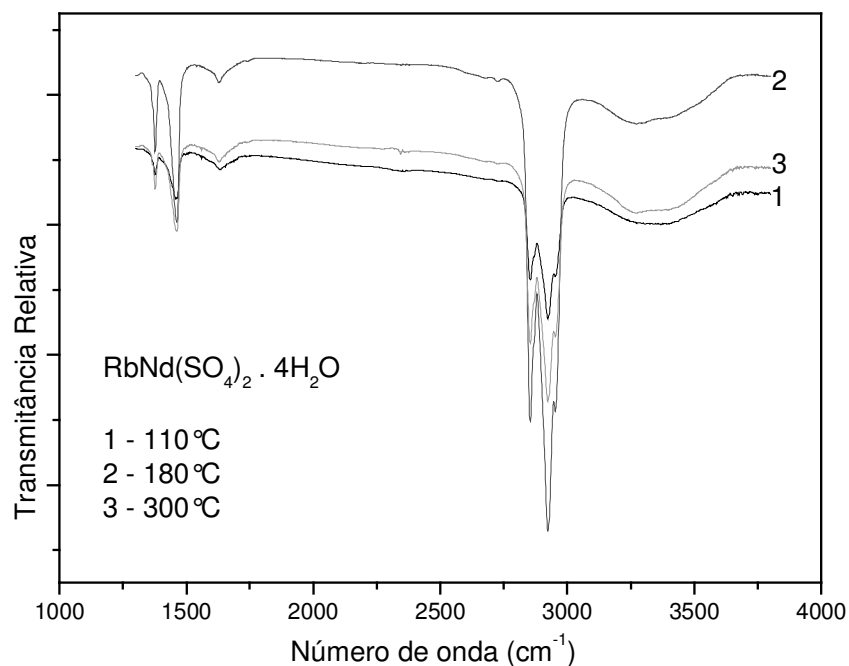


Fig 4.23: *Espectro FTIR para amostra de RbNdSTH após diferentes temperaturas de tratamento térmico.*

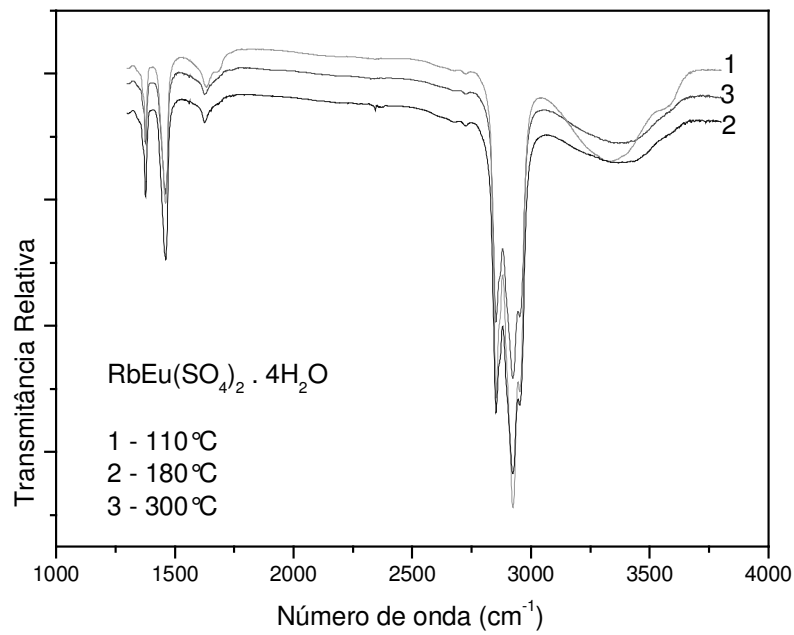


Fig. 4.24: *Espectro FTIR para amostra de RbEuST após diferentes temperaturas de tratamento térmico.*

Para melhor visualização, ampliamos as regiões correspondentes aos modos de dobramento e de estiramento da molécula de água, respectivamente nas figuras 4.25 e 4.2.

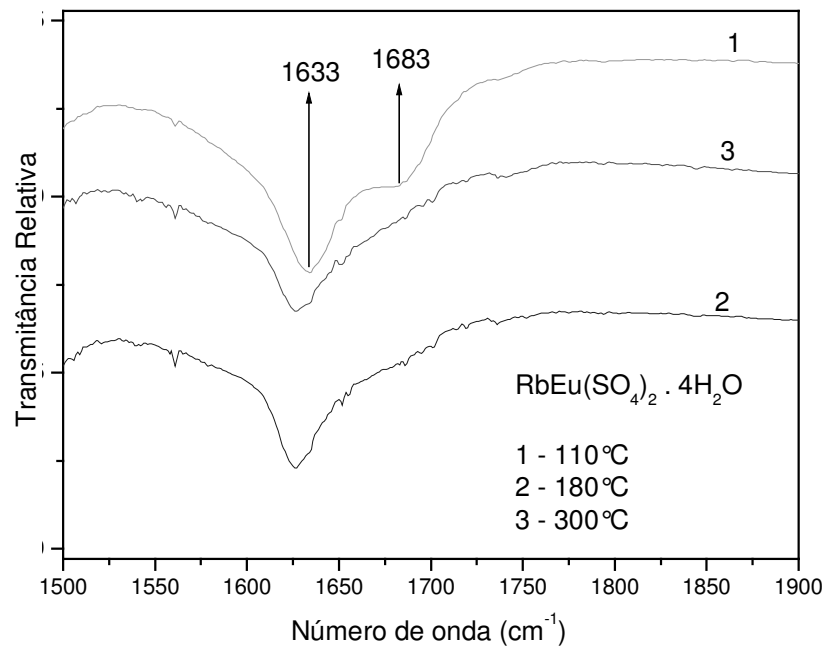


Fig. 4.25: *Região de dobramento da água para cristal RbEuSTH.*

Percebe-se, claramente, da figura 4.25, que o modo de dobramento desapareceu para amostra pré-aquecida para $110\text{C} < T < 180^\circ\text{C}$: a molécula de água com modo de vibração maior se desliga da rede. Podemos sugerir que o modo de vibração ausente após o aquecimento corresponde à molécula Ow3 ou Ow4.

Do espectro mostrado na figura 4.26, pode ser observado um progressivo desaparecimento da banda em 3580 cm^{-1} , na região de estiramento, provavelmente devido aquecimento prévio da amostra.

Pode-se concluir que, após o tratamento térmico da amostra, há uma ordem preferencial de quebra de ligações, e liberação de moléculas de água, ditada pela natureza das vibrações dessas moléculas dentro da rede cristalina.

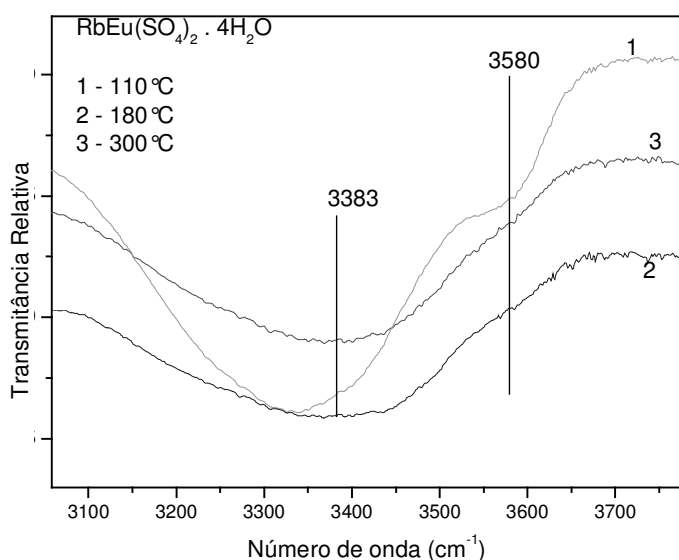


Fig. 4.26: Região selecionada referente aos modos de estiramento das moléculas de água do cristal de *RbEuSTH*.

Entretanto, apesar de ser esperada ausência de bandas para temperaturas maiores do que aquelas registradas pelas técnicas de TG e DSC, a presença de água foi sistematicamente registrada. Esses resultados sempre são afetados pelas condições de operação dos experimentos. Conforme já reportado^[37], muitas vezes não se consegue determinar, por exemplo, se uma dada absorção correspondente a vibrações envolvendo ligações O-H é devida à presença desta espécie na amostra ou no substrato (as janelas). No nosso caso, a umidade relativa do ambiente do laboratório foi superior a 50% e acreditamos que possa ter ocorrido contaminações das janelas de KBr, que são altamente higroscópicas.

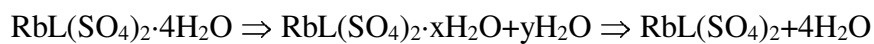
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

Bons monocristais de $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com hábitos prismáticos e coloração púrpura, amarelo e rosa transparente, respectivamente, foram crescidos pelo método de evaporação isotérmica ($T = 30\text{ }^\circ\text{C}$). O tempo de cristalização variou de até aproximadamente três meses de evaporação da solução.

Estudos de difração de raios X realizados nos compostos de $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ permitiram obter novas informações sobre o comportamento cristalográfico desses materiais. Refinamento da estrutura do composto $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente no grupo de espaço monoclinico $P2_1/c$ mostrou que existem três moléculas de água na esfera de coordenação do íon Nd e uma do íon Rb. O composto de $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é isoestrutural com relação ao composto de Nd à temperatura ambiente. A análise dos resultados a baixas temperaturas é complexa mas pode-se mostrar que a estrutura da fase $T < -86^\circ\text{C}$, no cristal de $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é triclinica com multiplicação do volume por 3 na direção do eixo c . Por outro lado, à mesma temperatura, o composto $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma estrutura distinta do composto de Nd, com duplicação do volume na direção do eixo cristalográfico c .

Medidas calorimétricas, TG, DTA e DSC, permitiram obter novos dados sobre o comportamento térmico desses materiais para temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Com o DSC, observamos três transições de fases estruturais no cristal de $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e uma nos de $\text{RbEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RbSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Comparação entre nossos resultados e dados de RPE da literatura permite concluir que as transições de fase T_{c1} e T_{c3} são de primeira ordem e transições em T_{c2} no RbNd e as transições no RbEu e RbSm de segunda ordem. É interessante notar que o DSC detecta o comportamento de uma grandeza macroscópica com a temperatura. A técnica de RPE detecta o comportamento de uma grandeza microscópica em função da temperatura, isto é, os níveis de energia magnética dos elétrons de um determinado íon paramagnético. Ambos detectam transições de fase estruturais presentes no material.

Na região de temperatura acima da ambiente foi possível estudar, por TG, o processo de perda de água nos monocristais, que é da forma:



$$0 < x < 1 \text{ e } 3 < y < 4$$

Análise de resultados de DSC no cristal $\text{RbNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sugere que o processo de perda de água ocorre em etapas, um indicativo de que as energias de ligação das quatro moléculas de água são diferentes; e que, após a quebra das ligações, é necessário fornecimento de energia adicional para que tais moléculas consigam sair da amostra, o que pode ser também sugerido dos resultados de FTIR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCOTT, J.F. Rev. Mod. Phys., 46, 83 (1974).
- [2] PERPÉTUO, G. J.; DANTAS, M. S. S.; GAZZINELLI, R. e PIMENTA, M. A. Physical Review B, 45, 163 (1992).
- [3] GUARNIERI, A.; FRANCO, C. J.; MOREIRA, A.M. e SPEZIALI, N. L. Aplicação do Método de Rietveld ao Estudo das Transições de Fase do Composto $\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$. ENC. NAC. DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, XXII, 1999, São Lourenço, MG (1999).
- [4] PINHEIRO, C. B. Transformações Estruturais dos Compostos Cs_2CdBr_4 , LiKSO e $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{YO}_4$ devido a Transições de Fase - Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.
- [5] ERIKSSON, E.; LARSSON, L. O.; NIINISTRO, L. e SKOGLUND, U., Inorg. Chem. 13, 290 (1974).
- [6] JASTY, S.; ROBINSON, P.D. e MALHOTRA, V.M., Physical Review B, 43, 13215 (1991).
- [7] MISRA, S.K. e MISIAK, L. E., Physical Review B, 56, 2391 (1997)
- [8] MISRA, S.K.; ISBER, S. e Li, L., Phys. Condens. Matter 10, 10667 (1998).
- [9] FATUZZO, E. e MERZ, J.W. Ferroelectricity; North-Holland Publishing Co, Amsterdam (1967).
- [10] LINES M. E., Principles and applications of ferroelectrics and related materials (International series of monographs on physics); Oxford University Press, UK, 1979.
- [11] BUCKMASTER, H. A.; MALHOTRA, V. M. e BIST, H. D. Can. J. Phys. 59, 597 (1981).
- [12] MISRA, S.K. e Li, L. Phys. Rev. B 45, 2927 (1992).
- [13] JASTY, S. e MALHOTRA, V. M. Phys. Rev. B 45, 1-8 (1992).
- [14] SURESH, G.; TATHEESH, R, PRADIP, T.; MANOJKUMAR, K. e NAYAR, V. U. J. Solid State Chem., 121, 408-414 (1995).

Referências Bibliográficas

- [15] PETROV, T. G.; TREIVUS, E. B. e KASATKIN A. P. Growing Crystals from Solution, Consultants Bureau, NY, 1971.
- [16] KLAPPER, H. Solution Growth. Proceedings of the International Organization for Crystal Growth, 57-66, UNICAMP, Campinas, São Paulo (1999).
- [17] ANDREETA, J. P. Cristalização: Teoria e Prática, IFSC-USP, São Carlos, 2000.
- [18] LUGER, P. Modern X-ray Analysis on Single Crystals. Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1980.
- [19] BORGES, F. S. Elementos de cristalografia. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1980.
- [20] WARREN, B. E. X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., New York, 1990.
- [21] VAINSHTEIN, B.K. Fundamentals of crystals. Symmetry, and methods of structural crystallography, 2^a ed., Vol. II, cap. 4. London, 1981.
- [22] IBERS, J.A. e HAMILTON, W.C (editors). International Tables for X-ray Crystallography, volume IV. The Kynoch Press, Birmingham, England., 1974.
- [23] HATAKEYAMA, T. and QUINN, F. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons, 1999.
- [24] ZHENG, K. M. and GREER, S. C. J. Chem. Phys. 96, 2175 (1992).
- [25] CHIU, J. *Anal. Chem*, 35, 933 (1963).
- [26] GAMA, S. A short Course on Thermal Analysis. Proceedings of the International Organization for Crystal Growth, 11-25, UNICAMP, Campinas, São Paulo (1999).
- [27] SCHULKEN, R.M. Jr.; Roy, R. E. Jr. Cox, e R.H. J. Polymer Sci., C6, 18 (1964).
- [28] Foto extraída da dissertação de mestrado Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica e Medidas de Densidade, de Evandro Luiz Duarte. IFUSP-SP, 2000.
- [29] HATAKEYAMA, T. and QUINN, F. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons (1999).

Referências Bibliográficas

- [30] DOLLIMORE, D; GRIFFITHS, D. e NICHOLSON, D. J. Chem. Soc. 2617–2623. (1963).
- [31] MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA, L. et al. Quím. Nova, vol.23, nº1, p.113-115. (2000).
- [32] NAKAMOTO, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5ª Edit. John Willey e sons. New York, 1997.
- [33] WEST, R. C; CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data, 64th edit, Boca Raton: CRC Press, 1984.
- [34] MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides. Reinhold Publishing Corporation, Reinhold Pub. Corp. New York,1963.
- [35] SHELDRICK. G.M., SHELXL97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Alemanha, 1997.
- [36] FRANCO, C. J. Estudo do centro Tl^{2+} em $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ por ressonância paramagnética eletrônica. Tese de Mestrado- UFMG, 1985.
- [37] MATTOS, E. C.; VIGANO, I., DUTRA, R. C. L. et al. Quím. Nova, vol.25, no.5, p.722-728. (2002).