

APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E  
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA AO  
ESTUDO DE MATERIAIS CATALÍTICOS

*Este exemplar representa a versão final da  
tese de doutorado defendida pelo Sr.  
Ossamu Nakamura e aprovada pela  
comissão julgadora*

Orientador:  
Prof. Helion Vargas

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual  
de Campinas, para obtenção do título de  
Doutor em Ciências.

Campinas - Dezembro de 1991

UNIDADE

N.º CHAMADA

V. EX.

TOMBO BC

PROC.

C ☐

D ☒

PREÇO

DATA

N.º CPD

CM 00019 157-2

TD/859/IFW

Dedico, com muito carinho, este trabalho à Carol e aos meus filhos Igor e Larissa.

Em memória de meus pais, que sempre deram duro na vida para que pudéssemos crescer com respeito e dignidade.

# Agradecimentos

- Ao Prof. Helion Vargas, que com seu reconhecido dinamismo e competência, me orientou e incentivou neste trabalho. Agradeço também por me ter auxiliado em momento difícil de vida acadêmica.
- Ao Prof. Edson, pelas discussões e contribuições principalmente na parte de RPE.
- Ao Prof. Flávio, pelas discussões na elaboração do programa de ajuste espectro de pó e na análise dos resultados.
- Ao Norberto, que deu todo apoio e colaboração em quase todas as etapas e com quem tive proveitosas discussões a respeito do trabalho.
- Ao Toninho Mansanares, com quem tive o prazer de aprender muita coisa de computação e também pela constante colaboração no presente trabalho.
- Ao Mauro, por sua ajuda, principalmente na fase inicial, e pelas excelentes dicas sobre a teoria do campo ligante.
- Ao Bento, Alexandre, Toninho e Norberto, que sempre deram a mão para resolver aqueles problemas inesperados do cotidiano de um laboratório.
- À Dinah, pela amizade e pela participação essencial na edição tanto desta tese quanto do EQD.
- Ao Prof. Miranda, pelas discussões e sugestões em especial na parte das propriedades térmicas.
- À Lolly, Silvio, Edésio Guarabira, Prof. Vichi, Prof. Claudio, pelo fornecimento das amostras e discussões no campo da química.

- A todos os membros e ex-membros do grupo, Prof. Curt, Dinah, Ana Cláudia, Antonio Carlos, Alexandre, Miriam, Guilherme, Toninho, Bento, Norberto, Valéria, Antonio Neto, Mauro, Vinha, pela amizade e convivência e principalmente pelo fundamental espírito de cooperação e solidariedade.
- Aos amigos e pessoal da sala, Medina, Bacalhau, Nani, Simbad, Flavio, Ana, Miriam, Toninho, João Grandão, Facin, pelos bons momentos de descontração e pelos *almoços aprazíveis*.
- Ao Janúncio e Glória, pelos bons conselhos na hora certa.
- Ao Luis Annes, pelo apoio no uso do IBM.
- A todo o pessoal da secretaria do DEQ e da secretaria da Pós, em especial à Cora, Stella, Cidinha, Maria Ignês e Armando, pela colaboração.
- À Carol, por ter segurado toda a barra lá em casa, por ter me encorajado sempre e fornecido todo apoio emocional e afetivo que eu necessitava.
- À toda minha família, em especial à Neli, que desde o primeiro momento nos prestou inestimável apoio.
- Aos colegas do Instituto de Física da UFBA, em particular os do Departamento do Estado Sólido, pelo afastamento para que eu pudesse realizar o doutoramento.
- Ao programa PICD-CAPES, pelo apoio financeiro.

# Resumo

Materiais catalíticos são investigados usando-se as espectroscopia Fotoacústica (PAS) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Um estudo RPE do cromossilicato e ferrissilicato zeolíticos, bem como suas propriedades ópticas e térmicas foi realizado com o propósito da caracterização dos sítios de  $Cr^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  na zeólita. Descrevemos também um processo de deconvolução dos espectros do cromossilicato, no qual os parâmetros RPE puderam ser analisados. Os espectros de absorção óptica, na região do visível e infra vermelho próximo, das superfícies modificadas de sílica gel foram observados e interpretados em termos da teoria do campo ligante.

# Summary

Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts are investigated using both Electron Spin Resonance (ESR) and Photoacoustic (PAS) techniques. An ESR study of crystalline zeolitic chromosilicate and ironsilicate, as well its optical properties has been presented with the purpose of further characterization of the distribution of each  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  sites in the solids. In addition a deconvolution process is described whereby the ESR parameters could be analyzed. The optical absorption in the visible and near infrared region of silica-gel covalent bonded chelating molecules has been observed and interpreted in terms of ligand field theory.



# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Efeito Fotoacústico e Ressonância Magnética: Generalidades</b>	<b>1</b>
1.1	O Efeito Fotoacústico . . . . .	2
1.1.1	Modelos Teóricos . . . . .	4
1.1.1.1	O modelo de difusão térmica . . . . .	5
1.1.1.2	O modelo de expansão térmica . . . . .	6
1.1.1.3	O modelo da expansão termoelástica . . . . .	7
1.1.1.4	Comentários . . . . .	9
1.2	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	10
1.2.1	A Hamiltoniana de Spin . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Montagens, Métodos Experimentais e Preparação de Amostras</b>	<b>17</b>
2.1	Técnicas e Métodos Experimentais em Fotoacústica . . . . .	18

2.1.1	Montagem Experimental . . . . .	18
2.1.2	Medidas de Tempo de Relaxação . . . . .	21
2.1.3	Método de Separação do Espectro na Fase do sinal Fotoacústico	22
2.1.4	Medidas de Difusividade . . . . .	25
2.2	Técnicas e Métodos Experimentais em RPE . . . . .	26
2.2.1	Montagem Experimental . . . . .	26
2.2.2	Análise de Espectros de Pó . . . . .	26
2.3	Preparação das Amostras . . . . .	28
2.3.1	Superfícies Modificadas de Silício . . . . .	28
2.3.1.1	DAC (Diacetamida) . . . . .	29
2.3.1.2	NPAC (N2- Piridil- Acetamida) . . . . .	30
2.3.2	Zeólitas . . . . .	31
2.3.2.1	Ferrisilicato . . . . .	31
2.3.2.2	Cromosilicato . . . . .	33
3	Caracterização das Propriedades Ópticas e Térmicas	39
3.1	Teoria do Campo Ligante . . . . .	40

3.1.1	O Íon Livre . . . . .	42
3.1.2	Sistemas $d^1$ . . . . .	43
3.1.3	Sistema $d^N$ . Diagramas de Tanabe e Sugano . . . . .	44
3.2	Espectros Fotoacústicos de Absorção . . . . .	47
3.2.1	Superfícies Modificadas de Silício . . . . .	50
3.2.1.1	NPAC . . . . .	50
3.2.1.2	DAC . . . . .	59
3.2.2	Zeólitas . . . . .	59
3.2.2.1	Ferrissilicato . . . . .	59
3.2.2.2	Cromossilicato . . . . .	59
3.3	Medidas de tempo de relaxação . . . . .	63
3.4	Separação do Espectro na Fase do Sinal Fotoacústico . . . . .	66
3.5	Medidas de Difusividade Térmica . . . . .	67
4	Estudo do Ferrissilicato e do Cromossilicato Através da Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	75
4.1	Ferrissilicato: Efeitos da Hidratação . . . . .	75

4.2	Cromossilicato: Análise de Espectro de Pó . . . . .	85
5	Conclusões e Perspectivas . . . . .	100

# Apresentação

No presente trabalho apresentaremos algumas aplicações da técnica Fotoacústica (PAS) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para o estudo das propriedades ópticas, térmicas e magnéticas de dois sistemas catalíticos: superfícies modificadas de sílica- gel e zeólitas. Tal caracterização é um prelúdio necessário que visa o estabelecimento destes materiais como catalisadores.

A natureza e complexidade da caracterização de um sistema catalítico pode ser visto na figura abaixo .

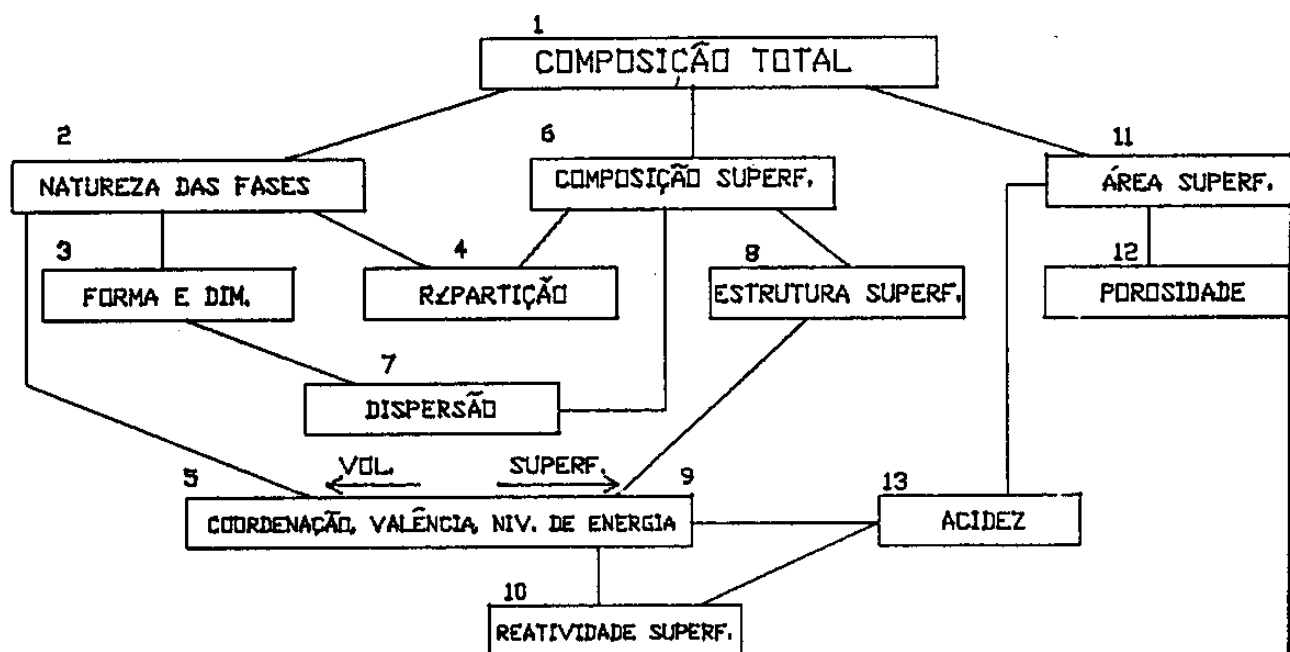


fig1: Esquema geral de caracterização de um material catalítico ( extraído do livro *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Editor F.Delannay, 1984, Marcell Dekker, NY).

O objetivo de nosso trabalho se enquadra no quadro 5 deste esquema, onde faremos uma descrição microscópica do ambiente (coordenação) e do estado químico (valência, níveis de energia eletrônico) dos átomos e moléculas. Os perigos decorrentes da aplicação de uma única técnica para o estudo de sistemas catalíticos são auto evidentes. Devido a complexidade dos sistemas, além da PAS e RPE, outras técnicas foram aplicadas: Difração de Raios-X, Espectroscopia Infra-Vermelha, medidas BET, etc.

O presente trabalho é constituído de cinco capítulos e organizados da seguinte forma:

No capítulo 1 discutimos brevemente os mecanismos de geração do sinal fotoacústico. Também, de forma sucinta, é descrito o fenômeno da RPE. O Hamiltoniano geral do problema é apresentado com uma descrição de cada um de seus termos.

O capítulo 2 é dedicado à descrição dos métodos experimentais que foram utilizados neste trabalho. Também é aqui apresentado o processo de preparação das amostras.

O capítulo 3 tem como objetivo a caracterização óptica e térmica destas amostras. Iniciamos este capítulo com a Teoria do Campo Ligante onde ressaltamos a importância das matrizes e diagramas de Tanabe e Sugano. Esta teoria é usada na caracterização das bandas de absorção fotoacústica dos metais da primeira série de transição que foram empregados na preparação das amostras. É mostrado também que as contribuições de dois estados de oxidação do cromo podem ser isoladas através da PAS. Um método para a determinação da difusividade térmica de materiais em pó é discutido neste capítulo.

No capítulo 4 empregamos a RPE para a investigação da estrutura das zeólitas. É feito um estudo de hidratação no ferrissilicato que nos levou à importante conclusão de que não há migração do íon  $Fe^{3+}$  das posições estruturais para os canais ou cavidades. Uma análise de espectro de pó é feita para o cromossilicato. O ajuste de curvas empregando esta técnica forneceu excelentes resultados e nos permitiu chegar às conclusões de forma mais segura.

O capítulo 5 é constituído das conclusões e perspectivas do presente trabalho.

Dos resultados deste trabalho surgiram as seguintes publicações:

1. H. O. Pastore, E. Stein, C. U. Davanzo, E. J. S. Vichi, O. Nakamura, M. Baesso, E. C. Silva, H. Vargas; Synthesis and Spectroscopic Characterization of Cr(III) in Crystalline Zeolitic Silicates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 772
2. J. S. T. Mambrim, E. J. S. Vichi, H. O. Pastore, C. U. Davanzo, E. C. Silva, H. Vargas, O. Nakamura; Incorporation of Oxygen in Crystalline Zeolitic Chromosilicates: Optical Identification of Chromium (VI) by Photoacoustic Spectroscopy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 922.
3. H. O. Pastore, E. Stein, C. U. Davanzo, E. J. S. Vichi, O. Nakamura, E. C. Silva, F. C. G. Gandra, H. Vargas, ESR Investigation of Water Induced Changes in Ironsilicate Molecular Sieves, submetida à *Zeolites*, 1991
4. E. F. C. Alcântara, C. Airoidi, O. Nakamura, H. Vargas, Photoacoustic Spectroscopy of a Silica Gel Immobilized Diacetamide Copper Complex, Submetido à *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991
5. O. Nakamura, A. M. Mansanares, H. Vargas, H. O. Pastore, E. J. S. Vichi, N. F. Leite, L. C. M. Miranda, Photoacoustic Characterization of Calcinated and non Calcinated Zeolitic Chromosilicate, *Springer Series in Optical Science*, Arthur L. Schawlow, Editor, 1991 (no prelo)
6. H. O. Pastore, J. S. T. Mambrim, E. J. S. Vichi, O. Nakamura, E. C. Silva, F. C. G. Gandra, H. Vargas, submetido à *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991

# Capítulo 1

## Efeito Fotoacústico e Ressonância Magnética: Generalidades

### Introdução

A importância dos materiais catalíticos tanto ao nível de aplicações industriais quanto no sentido acadêmico vem crescendo ano a ano. Basta dizer que em 1987, apenas os processos de refinação e petroquímica consumiram 310 mil toneladas de catalisadores à base de zeólitas cujo custo foi superior a 600 milhões de dólares [1], com crescimento anual previsto em torno de 5%. Apesar disso, a catálise foi deixada de lado durante muito tempo pela comunidade científica que a encarava mais como “uma arte do que uma ciência”. Isto porque devido a grande complexidade nos processos catalíticos a sintetização desses materiais continham uma grande dose de empirismo. A maioria dos catalisadores são constituídos de materiais inorgânicos que catalisam reações orgânicas, acelerando a velocidade de reação de um processo termodinamicamente favorável. Assim, a pesquisa de materiais catalíticos deve envolver a cooperação de diversos especialistas de diversas formações, pontos de vista e treinamentos diferentes tais como químicos, físicos e engenheiros.



Diversos métodos e técnicas podem ser empregados para o entendimento desses materiais, entre as quais se destacam a Espectroscopia Fotoacústica e a Ressonância Paramagnética Eletrônica. Estas técnicas, se por um lado não fornecem *todas* informações necessárias para a caracterização do material, por outro nos municiam com informações decisivas para a compreensão do mesmo.

Com a Espectroscopia Fotoacústica (PAS) podemos fazer uma caracterização óptica e térmica : o espectro de absorção óptica permite fazer as atribuições das transições eletrônicas envolvidas na absorção de luz pelo material, determinando com isso o estado de oxidação do íon em estudo dentro de uma vizinhança de determinada simetria. A PAS nos permite também, com a técnica de separação do espectro na fase do sinal fotoacústico, separar as contribuições de diferentes sítios absorvedores, isto é, nos fornece elemento adicional para a detecção de dois estados de oxidação de um mesmo íon no material. Com esta técnica, também se pode determinar a difusividade térmica do material mesmo que este se apresente em forma de pó, como veremos no capítulo 3.

A RPE é, por seu turno é uma *sonda local* no sentido de que fornece informações ao nível microscópico das vizinhanças do íon em observação. Uma análise do espectro do material em forma de pó pode dar informações acerca das distorções de simetria do ambiente onde o íon se localiza.

## 1.1 O Efeito Fotoacústico

A figura 1.1 nos mostra um diagrama de uma célula fotoacústica, onde uma amostra é mantida em um volume fechado. Um feixe de luz modulado atravessa uma janela de vidro, atinge a amostra e é por esta absorvida. Por um processo de de-excitação não radiativo, esta radiação absorvida é transformada em energia térmica. Desta forma, existirá um fluxo de calor desde a amostra até o gás (geralmente o ar) provocando neste uma variação na temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. Esta variação é acompanhada de uma flutuação periódica da pressão do gás, fato este

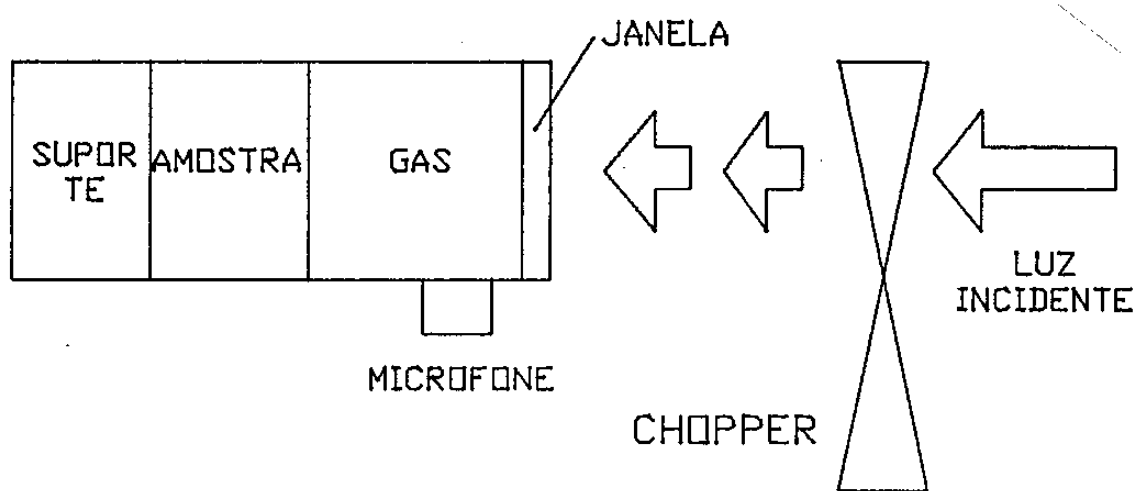


Figura 1.1: *Diagrama de uma célula fotoacústica*

detectado por um microfone.

Mas na realidade, esta não é a única explicação para o fenômeno: diversos modelos teóricos foram propostos na decorrer dos anos. Um dos primeiros foi desenvolvido por Bell [2] em 1880 que atribuía a presença do sinal acústico em sólidos devido a um processo onde o gás é adsorvido ciclicamente pela amostra em resposta ao efeito periódico de aquecimento/resfriamento provocado pela luz modulada. Entretanto, Rosencwaig [3] nega este modelo, tomando como base experimentos onde a célula é preenchida com gases nobres não adsorventes, bem como experimentos com sólidos bidimensionais ou de outros sistemas com propriedades de adsorção superficial fraca e chegou-se à conclusão de que a adsorção de gases em sólidos não desempenha papel significativo na produção do sinal acústico.

Outros mecanismos foram propostos desde então [4,5], mas somente a partir da década de 1970, com o grande impulso tomado pela fotoacústica, é que começaram a surgir interpretações mais elaboradas [6]-[14].

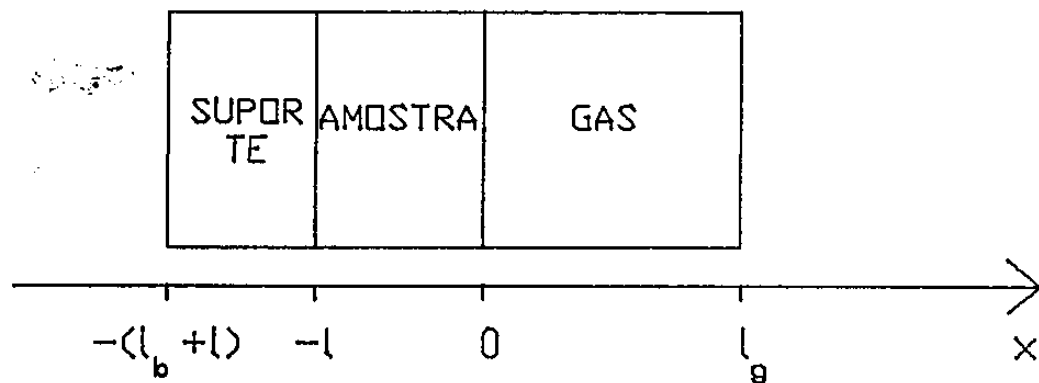


Figura 1.2:

### 1.1.1 Modelos Teóricos

A figura 1.2 nos mostra um diagrama de uma célula fotoacústica típica, cujo comprimento total é supostamente pequeno quando comparado com o comprimento de onda do sinal acústico. A amostra tem espessura  $l$  e está apoiada sobre um suporte cuja espessura é  $l_b$ . A coluna de gás tem comprimento  $l_g$  e como o gás (geralmente o ar) é considerado termicamente espesso, a janela de vidro não desempenhará nenhum papel importante na geração do sinal acústico.

Fazendo o índice  $i$  se referir à amostra ( $s$ ), gás ( $g$ ) ou suporte ( $b$ ) definimos os seguintes parâmetros:

$k_i \rightarrow$  condutividade térmica do material  $i$

$\rho \rightarrow$  densidade

$C_i \rightarrow$  calor específico a pressão constante

$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i} \rightarrow$  difusividade térmica

$\sigma_i = (1 + j)\alpha_i \rightarrow$  coeficiente complexo de difusão térmica

$\mu_i = \frac{1}{\alpha_i} \rightarrow$  comprimento de difusão térmica

$\beta_i \rightarrow$  coeficiente de absorção óptica

$l_{\beta_i} = \frac{1}{\beta_i} \rightarrow$  comprimento de absorção óptica

$\omega = 2\pi f$  e  $f$  é a frequência de modulação de radiação incidente na amostra.

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \rightarrow$  razão entre os calores específicos

$P_0 \rightarrow$  pressão ambiente

$T_0 \rightarrow$  temperatura ambiente

$\alpha_T \rightarrow$  coeficiente de expansão térmica da amostra

$I_0 \rightarrow$  intensidade da luz incidente em  $x = 0$

### 1.1.1.1 O modelo de difusão térmica

Em 1973, Parker [6], estudando certas propriedades em gases chega à diversas conclusões, entre as quais a de que o fenômeno de difusão térmica está envolvido diretamente na produção do sinal acústico.

Esta hipótese é retomada por Rosencwaig e Gersho [7] (RG) que, usando amostras sólidas, mostram que o fluxo de calor proveniente da amostra é rapidamente amortecido no gás: apenas uma fina camada situada na interface, e de espessura muito menor que o comprimento de toda a coluna de gás, é capaz de responder às variações de temperatura. Assim esta fina camada atua sobre o resto da coluna como se fosse um pistão vibratório, que gera o sinal acústico detectado pelo microfone. Um diagrama esquemático desta situação é mostrado na figura 1.3a.

A expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica é dada por:

$$\delta P = \gamma \frac{P_0 \theta(0) e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}}{\sqrt{2} T_0 l_g a_g} \quad (1.1)$$

onde  $\theta(0)$  é a variação da temperatura em  $x = 0$ , e é dada por:

$$\theta(0) = \frac{\beta I_0}{k_s[\beta^2 - \sigma_s^2]} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (1.2)$$

onde :

$$b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s}$$

$$g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} \quad (1.3)$$

$$r = \frac{\beta}{\sigma_s}$$

### 1.1.1.2 O modelo de expansão térmica

Mc Donald e Wetsel [8,12], em 1978, desenvolveram um trabalho onde se considera a vibração mecânica como parte importante na geração do sinal fotoacústico (figura 1.3b). Propuseram então o modelo do pistão composto onde esta vibração, causada pela expansão térmica periódica da amostra, se superpõe ao movimento daquela fina camada de gás já apontada no modelo de RG. Este mecanismo depende da temperatura média da amostra e em certas condições torna-se predominante, principalmente para amostras de baixo coeficiente de absorção óptica, para altas frequências e materiais porosos [9].

A expressão geral para a variação de pressão na célula é dada por [15]:

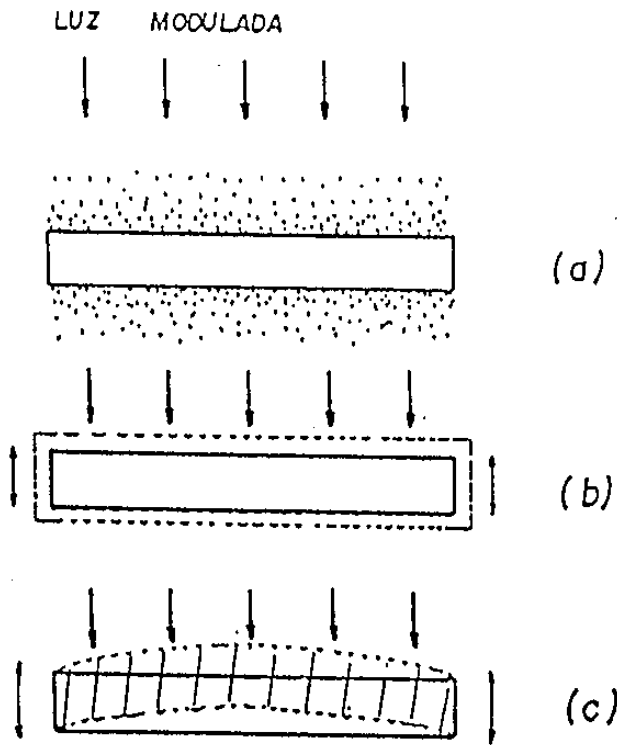


Figura 1.3: Diagrama dos três mecanismos de geração do sinal acústico: a) difusão térmica b) expansão térmica c) flexão termoelástica

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \alpha_T I_0}{l_g k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \left[ r^2 - (1 - e^{-\beta l}) - r \frac{(r - b) e^{-\beta l} (e^{\sigma_s l} - e^{-\sigma_s l}) + 2br}{(1 + b) e^{\sigma_s l} - (1 - b) e^{-\sigma_s l}} \right] e^{j\omega t} \quad (1.4)$$

### 1.1.1.3 O modelo da expansão termoelástica

Rousset, Lepoutre e Bertrand [10], em 1983, propõem um terceiro mecanismo para a geração do sinal: o da flexão termoelástica (figura 1.3c) que se deve à existência de um gradiente de temperatura na amostra e normal à face de maior dimensão desta (esta direção é em geral, a direção da iluminação que chamaremos de  $z$ ). Assim a expansão térmica irá depender de  $z$ , induzindo uma flexão nesta direção.

A figura 1.4 nos mostra um diagrama da geometria experimental na qual se baseiam os cálculos. Note que a amostra tem raio  $R'$  e está fixada sobre uma célula

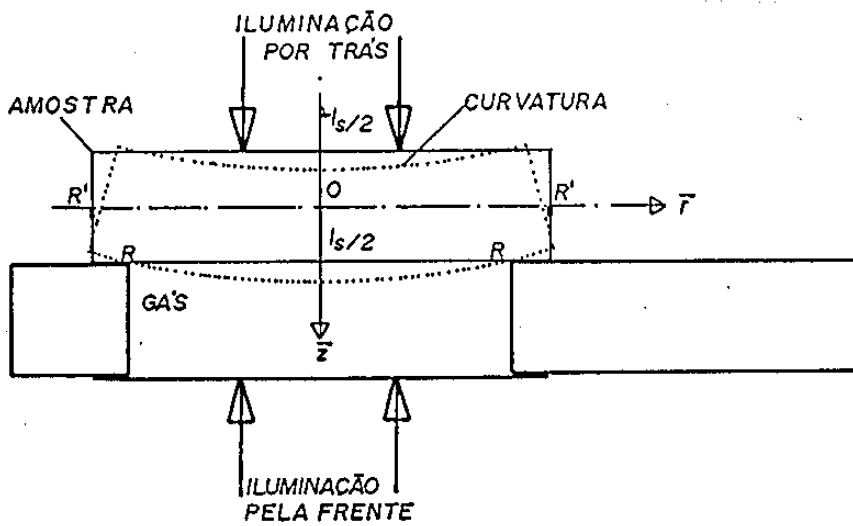


Figura 1.4: Diagrama para o Efeito Termoelástico (extraído da ref. 16)

de raio  $R$ . Como o suporte traseiro é o próprio ar é possível então prever dois casos: iluminação traseira e dianteira. Mais ainda: como os cálculos originais foram realizados para amostras metálicas, é razoável supor que a absorção da radiação incidente é superficial.

Desta forma, a expressão geral para a variação de pressão na célula, para o caso de iluminação dianteira será:

$$\delta P = C \left[ \frac{(\sigma_s \frac{l}{2}) \sinh(\sigma_s l) - \cosh(\sigma_s l) + 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (1.5)$$

onde

$$C = \frac{\gamma P_0 I_D 3(R')^4 \alpha_T}{l_g k_s \sigma_s^2 \sigma_g l^3 R^2} \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

e para a iluminação traseira:

$$\delta P = C \left[ \frac{\cosh(\sigma_s l) - (\sigma_s \frac{l}{2}) \sinh(\sigma_s l) - 1}{\sinh(\sigma_s l)} \right] \quad (1.7)$$

#### 1.1.1.4 Comentários

Os modelos acima citados foram formulados para o caso unidimensional e, na maioria dos casos, são satisfatórios. Contudo, é de se esperar que exista situações onde este tratamento não é adequado e os efeitos do fluxo térmico tridimensional tornam-se importantes. De fato, Quimby e Yen [17] reportaram este efeito, mas por outro lado, mostraram que somente para o caso onde o comprimento de difusão térmica do gás  $\mu_g (= \sqrt{\frac{2\alpha_g}{\omega}})$  é da ordem ou maior que o raio da amostra, o modelo unidimensional se torna inadequado. Isto significa que somente em baixas frequências este efeito tridimensional se torna importante. Assim, por exemplo, usando o ar como gás ( $\alpha_g = 0,22 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) e frequência de modulação  $f \geq 10 \text{ Hz}$  têm-se  $\mu_g \leq 0.83 \text{ mm}$  que é bem menor que o raio de nossas amostras e, assim podemos aplicar o tratamento unidimensional sem maiores sobressaltos.

Um segundo comentário acerca dos modelos teóricos descritos nas secções anteriores se refere ao fato de que todos eles pressupõem que a geração de calor na amostra através do processo de desexcitação não radiativa (via fonons) da radiação absorvida, se faz instantaneamente. Esta aproximação é válida somente quando  $\omega\tau \ll 1$ , onde  $\tau$  é o tempo de relaxação não radiativo. Uma das primeiras medidas em fotoacústica de  $\tau$  foi feita por Merckle e Powell [18,19] em íons de  $\text{Eu}^{2+}$  alojados em matrizes de  $\text{KCl}$ . Eles usaram, uma relação entre a fase e o tempo de vida não radiativo empre-



gada por Harshbarger e Robin [20] para amostras gasosas. A introdução deste tempo  $\tau$  considerando o modelo de RG, foi feita por Mandelis e co-autores [21]. Nesse trabalho ele considera a amostra como um sistema de dois níveis sobre o qual se incide radiação modulada com frequência  $\omega$  e densidade volumétrica de energia por unidade de tempo  $I(x, t)$ . A absorção desta radiação provoca uma densidade de energia  $E(x, t)$ , associada ao estado excitado, dada por:

$$\frac{dE}{dt}(x, t) = I(x, t) - \frac{E(x, t)}{\tau}$$

Se a modulação é de forma  $e^{j\omega t}$ , então

$$E(x) = \frac{\tau}{(1 + j\omega\tau)} I(x)$$

e o termo de fonte a ser usado na equação de difusão térmica fica:

$$f(x) = \frac{1}{(1 + j\omega\tau)} \frac{I(x)}{k_s} \quad (1.8)$$

Como se vê, o termo de fonte, quando se considera relaxação lenta, difere daquele de relaxação rápida apenas pelo fator multiplicativo  $\frac{1}{1+j\omega\tau}$ . Como este fator é independente de  $x$  e de  $t$ , pode ser fatorado em todas as passagens dos cálculos. Assim, para considerarmos o tempo de relaxação não radiativo finito nos modelos teóricos, basta multiplicar as diferentes expressões de  $\delta P$  pelo fator  $\frac{1}{1+j\omega\delta}$

Por fim, apesar das correções acima discutidas, foram apontadas algumas restrições nestes modelos teóricos. Uma ampla visão sobre este assunto pode ser encontrada na revisão de Vargas e Miranda [22].

## 1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Uma grande parte dos métodos físicos empregados na caracterização dos materiais, entre eles a Espectroscopia Fotoacústica, analisam a amostra como um todo, ou seja, em seus aspectos macroscópicos. Às vezes, contudo, é necessário uma caracterização local e para isto se usa, entre outras, a técnica da RPE: Ressonância Paramagnética Eletrônica.

As substâncias paramagnéticas são aquelas onde os átomos (ou íons) têm momento magnético permanente de magnitude atômica ou nuclear. Na ausência de um campo externo tais dipolos estão orientados aleatoriamente, mas a aplicação de um campo magnético provoca uma redistribuição das várias orientações de sorte que o material adquire um momento magnético resultante. Esses dipolos magnéticos só ocorrem quando o átomo (íon) possui um momento angular resultante, de forma que:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (1.9)$$

onde  $\vec{\mu}$  é o momento magnético do dipolo,  $J$  o momento angular (um múltiplo inteiro ou semi-inteiro de  $\hbar = h/2\pi$ , onde  $h$  é a constante de Planck) e  $\gamma$  é a razão giromagnética, que se relaciona com o magneton de Bohr  $\beta$ , através de:

$$\gamma = -g\beta$$

Sob o ponto de vista clássico, quando este dipolo é colocado em um campo magnético  $\vec{H}_0$  constante e paralelo a  $z$ , a equação de movimento será:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (1.10)$$

e o dipolo irá precessionar em torno de  $H$  com a frequência de Larmor  $\omega_0 = \gamma H_0$ .

Aplicando-se um campo magnético  $\vec{H}_1$  oscilante, com direção perpendicular a  $\vec{H}_0$  o dipolo magnético absorverá energia. Esta absorção será máxima quando a frequência de oscilação de  $H_1$  for igual à frequência de precessão do dipolo  $\omega_0$ , chegando-se então à condição de ressonância.

Sob o ponto de vista experimental, quando se aplica um campo magnético em uma dada amostra, o que se observa é uma magnetização do sistema. O comportamento dinâmico magnético é descrito pelas equações de Bloch, onde são introduzidos os tempos de relaxação  $T_1$  (também chamado de tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede) e  $T_2$  (transversal ou spin-spin). Assim, na presença de um campo aplicado, que é a soma de um campo D. C. e um campo oscilante de amplitude muito menor, teremos a equação [26]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (1.11)$$

onde:

$M_x, M_y, M_z$  são as componentes de  $\vec{M}$  nas direções  $\vec{i}, \vec{j}$  e  $\vec{k}$

$M_0 = |\vec{M}_0|$  magnetização no campo estático  $\vec{H}_0$

A magnetização  $M_x$  pode ser escrita como:

$$M_x = 2H_1 \text{Re}(\chi e^{j\omega t})$$

onde a susceptibilidade  $\chi$  é descrita em termos de sua parte dispersiva  $\chi'$  e absorptiva  $\chi''$  através de  $\chi = \chi' - j\chi''$ .

A solução das equações de Bloch nos fornecem:

$$\begin{aligned}\chi' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ \chi'' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}\end{aligned}\quad (1.12)$$

A taxa média na qual a energia por unidade de volume absorvida pela amostra do campo  $H_1$  será [27]:

$$A = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \vec{H} \frac{d\vec{M}}{dt} = 2\omega \chi'' H_1^2 \quad (1.13)$$

Como se vê, o sinal detectado experimentalmente é proporcional a  $\chi''$  e como tal tem forma de linha Lorentziana. A rigor, na maioria dos equipamentos, por problemas de detecção, o sinal registrado pelo espectrômetro é proporcional à derivada de  $\chi''$ .

### 1.2.1 A Hamiltoniana de Spin

A energia de um átomo ou íon contendo elétrons desemparelhados com spins não nulos sob a ação de um campo magnético constante externo pode ser expresso em termos do operador Hamiltoniano [28,29]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{EL} + \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ZE} + \mathcal{H}_{HF} \quad (1.14)$$

onde os diversos termos tem as seguintes formas e magnitudes típicas:

$\mathcal{H}_{EL}$  - é a energia eletrônica que é a soma da energia cinética de cada elétron, com a energia potencial de cada elétron com o núcleo adicionada à energia de repulsão intereletrônica. A magnitude típica é  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (região óptica).

$\mathcal{H}_{CC}$  - É a energia do campo cristalino que surge da interação eletrônica dos átomos ligantes com o íon em questão. A ordem de grandeza típica é  $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (região óptica e infravermelho próximo).

$\mathcal{H}_{SO}$  - É devido à interação spin-órbita e pode ser escrita como  $\mathcal{H}_{SO} = \lambda \vec{L} \vec{S}$  onde  $\lambda$  é a constante de acoplamento spin-órbita,  $L$  e  $S$  são respectivamente os momentos angular orbital e de spin. A energia é  $H_{SO} \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ .

$\mathcal{H}_{SS}$  - É a energia devido à interação spin-spin e sua magnitude típica ( $0 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ) é frequentemente da mesma ordem de energia Zeeman eletrônica de sorte que os espectros tornam-se fortemente dependentes da orientação angular.

$\mathcal{H}_{ZE}$  - É o termo Zeeman eletrônico e tem magnitude em torno de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  na banda X ( $\sim 9,5 \text{ GHz}$ ).

$\mathcal{H}_{HF}$  - É a interação hiperfina na qual o spin eletrônico interage com o núcleo.

Ignoramos na Hamiltoniana (1. 14) os termos referentes à energia do spin nuclear, assim como da energia quadrupolar.

# Bibliografia

- [1] G. Gianneto, *Zeolitas*, 1989, EdIT, Caracas.
- [2] A. G. Bell, *Am. J. Sci.*, 1880, **20**, 305.
- [3] A. Rosencwaig, *Phys. Today*, 1975, **28**, 23.
- [4] J. Tyndall, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1881, **31**, 307.
- [5] Lord Rayleigh, *Nature*, 1881, **23**, 274.
- [6] J. G. Parker, *Appl. Opt.*, 1973, **12**, 2974.
- [7] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys*, 1976, **47**, 64.
- [8] F. A. McDonald, G. C. Wetsel Jr., *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 2313.
- [9] L. Bertrand, J. P. Monchalin, F. Lepoutre, *Appl. Opt.*, 1982, **21**, 248.
- [10] G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, *J. Appl. Phys*, 54, 1983, 2383.
- [11] Yoh Han Pao (editor), *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, 1977, Academic Press, New York.
- [12] F. A. McDonald, *Am. J. Phys. Lett.*, 1980, **48**, 41.
- [13] M. J. Adams, A. A. King, G. F. Kirkbright, *Analyst*, 1976, **101**, 73; M. J. Adams, B. C. Beadle, A. A. King, G. F. Kirkbright, *Analyst*, 1976, **101**, 553; M. J. Adams, G. F. Kirkbright, *Analyst*, 1977, **102**, 281; M. J. Adams, B. C. Beadle, G. F. Kirkbright, *Analyst*, 1977, **102**, 569.

- [14] L. C. Aamodt, J. C. Murphy, J. G. Parker, J. Appl. Phys., 1977, **48**, 927.
- [15] N. Cella, Tese de Doutorado, 1990, IFGW - UNICAMP.
- [16] A. C. Bento, Tese de Doutorado, 1990, IFGW - UNICAMP.
- [17] R. S. Quimby, W. M. Yen, Appl. Phys. Lett., 1979, **35**, 43; J. Appl. Phys., 1980, **51**, 1252.
- [18] L. D. Merkle, R. C. Powell, Chem. Phys. Lett., 1977, **46**, 303.
- [19] L. D. Merkle, R. C. Powell, T. M. Wilson, J. Phys. C, 1978, **11**, 3103.
- [20] W. R. Harshbarger, M. B. Robin, Acco. Chem. Res., 1973, **6**, 329.
- [21] A. Mandelis, Y. C. Teng, B. S. Royce, J. Appl. Phys., 1979, **50**, 7138.
- [22] H. Vargas, L. C. M. Miranda, Phys. Rep., 1988, **161**, 45.
- [23] J. C. Vedrine, *Characteriztion of Heterogeneous Catalysts*, F. Delannay, Editor, Cap. 5, 1984, Marcell Dekker Inc., New York.
- [24] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*, 1970, Clarendon Press-Oxford, London.
- [25] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 2<sup>a</sup> Ed., 1978, Springer-Verlag, Berlin.
- [26] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, 1961, Clarendon Press-Oxford, London.
- [27] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, 1962, W. A. Benjamin, Inc., New York.
- [28] C. P. Poole, H. A. Farach, *The Theory of Magnetic Resonance*, 1972, Wiley Interscience, New York.
- [29] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, 2<sup>a</sup> Ed., 1983, Wiley Interscience, New York.

# Capítulo 2

## Montagens, Métodos Experimentais e Preparação de Amostras

### Introdução

Neste capítulo daremos uma breve descrição dos equipamentos utilizados em nossos experimentos, tanto na parte de fotoacústica, quanto na parte de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Em seguida, iremos descrever os métodos experimentais empregados na medida do tempo de relaxação não radiativo e da difusividade térmica. O método da separação do espectro na fase do sinal fotoacústico também será aqui descrito. Quanto à parte de Ressonância Paramagnética, faremos uma descrição da análise de espectro quando a amostra se apresenta em forma de pó. Por fim, faremos também uma breve explanação sobre a preparação das amostras.



## 2.1 Técnicas e Métodos Experimentais em Fotoacústica

### 2.1.1 Montagem Experimental

Para a obtenção dos espectros fotoacústicos, utilizamos um espectrômetro montado no laboratório de Fototérmica da UNICAMP e que é mostrado na figura 2.1.

Os componentes desse espectrômetro são:

- Lâmpada de Xe de 1000W (Oriel, mod 6269) com fonte de tensão estabilizada (Oriel, mod 6128).
- Chopper (PAR-EGG, mod 191).
- Monocromador (Jarrel-Ash, mod 82-020). A rede de difração é intercambiável e nosso laboratório possui três redes que nos possibilita a obtenção de espectros desde o ultra violeta até o infravermelho próximo.
- Filtro de segunda ordem para o visível ( FUNBEC mod. CO-55-26).
- Célula fotoacústica equipada com microfone Brüel e Kjaer (mod 4148). O esquema é mostrado na figura 2.2.
- 2 amplificadores sintonizados, Lock-in ,(PAR mod. 124A). Atualmente é utilizado o modelo com 2 canais de saída - duas fases - (EGG mod 5210).
- Interface (STD AD 850).
- Microcomputador.

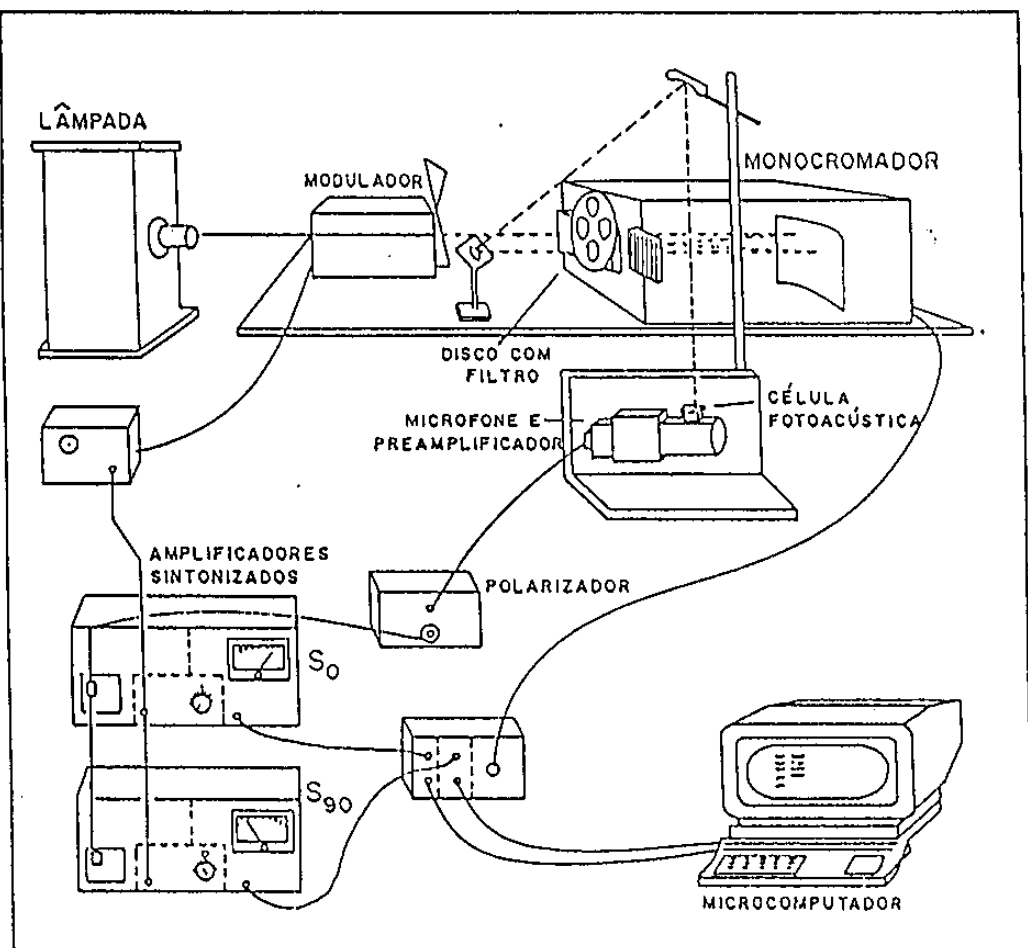


Figura 2.1: *Espectrômetro Fotoacústico.*

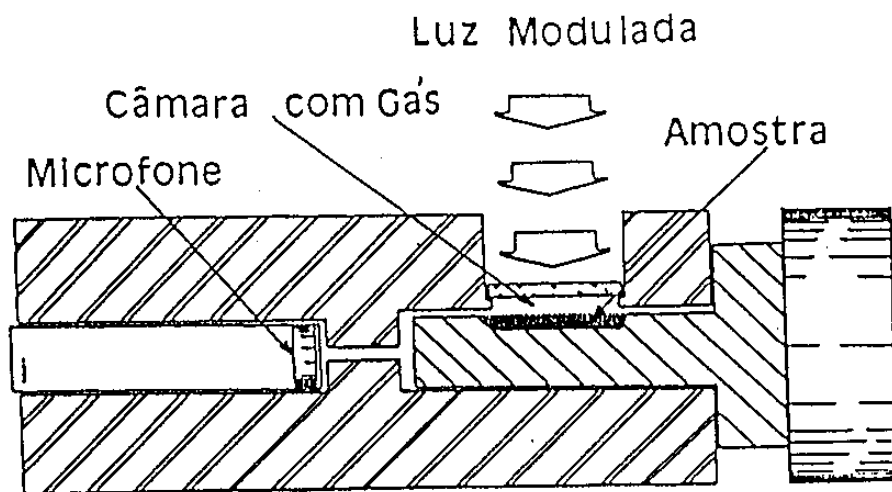


Figura 2.2: Célula usada para a obtenção de espectros fotoacústicos e medidas de tempo de relaxação.

Além desta montagem, usamos também, para o registro de espectros, um espectrômetro comercial EDT modelo OAS-400.

Para as medidas de tempo de relaxação a montagem é essencialmente a mesma, com a única diferença de que o comprimento de onda é mantido fixo em um determinado pico de absorção e é feita uma varredura de frequência.

Para as medidas de difusividade térmica, a montagem foi consideravelmente simplificada. Como não há necessidade de luz monocromática, o monocromador foi retirado. A fonte de luz foi substituída por uma lâmpada de halogêneo (Projenar - 24V/250W) e focalizada sobre a amostra através de uma lente. Como a amostra é em pó a célula fotoacústica foi modificada. Como se vê na figura 2.3 a amostra é colocada entre 2 folhas de papel alumínio (espessura  $\sim 20\mu m$ ) e para que não haja contato entre o corpo de latão da célula e o papel alumínio, foi colocado uma folha de mylar (espessura  $\sim 40\mu m$ ). A espessura da amostra assim montada é de  $430\mu m$ .

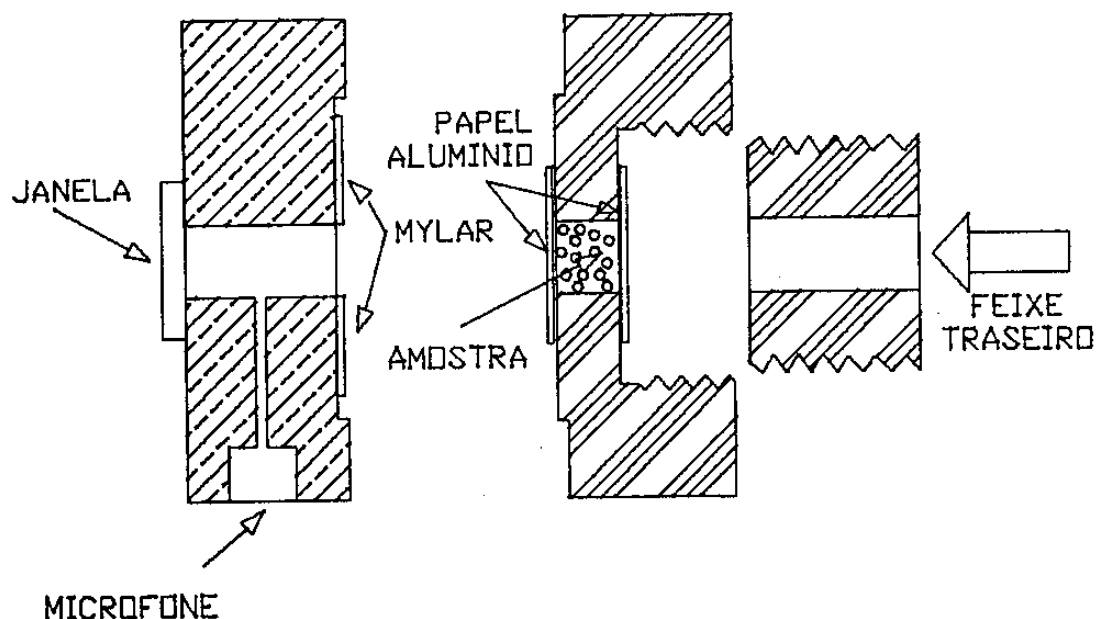


Figura 2.3: Montagem da célula fotoacústica para medidas de difusividade térmica de amostras em pó.

## 2.1.2 Medidas de Tempo de Relaxação

Já escrevemos no capítulo 1 que , quando se considera que o decaimento não radiativo não se dá instantaneamente é introduzido então o tempo de relaxação  $\tau$  em nossos cálculos.

Para a medida de  $\tau$  fazemos uma varredura de frequência, isto é, iluminamos a amostra com luz monocromática em um determinado pico de absorção, variamos a frequência e medimos o sinal e a fase. A faixa de frequência é escolhida de forma que a análise dos resultados seja facilitada . Em outros termos, devemos escolher certas condições que permitam simplificar as expressões teóricas o quanto possível. O conceito de *frequência de corte* nos permite chegar a isto. Lembrando que o comprimento térmico de difusão  $\mu = (2\alpha/\omega)^{1/2}$  nos dá a distância na qual a onda térmica é amortecida de  $e^{-1}$  a partir da fonte, se tomarmos este comprimento como sendo a espessura da amostra,

teremos então um parâmetro para dizermos em que faixa de frequência a amostra é termicamente fina ou grossa. Em outros termos, se  $f_c = \frac{\alpha}{\pi l^2}$  é a frequência de corte, para frequências maiores que  $f_c$  a amostra será termicamente grossa e se  $f < f_c$  a amostra será termicamente fina. Em nossos experimentos trabalhamos na condição termicamente grossa, caso contrário deveríamos trabalhar com frequências baixas e fora da faixa de sensibilidade do microfone. A título de exemplo, como a profundidade do porta-amostra da célula por nós utilizada é de 2mm, a frequência de corte certamente será menor que 1Hz uma vez que nossas amostras são constituídas a partir de uma matriz de  $SiO_2$  (onde  $f_c \sim 0,07$  Hz ). Como veremos no capítulo 3, as frequências que nós empregamos foram superiores a 40Hz, o que nos dá uma grande segurança de que estamos trabalhando em regime termicamente grosso.

### 2.1.3 Método de Separação do Espectro na Fase do sinal Fotoacústico

O sinal fotoacústico é constituído por uma amplitude ( $S$ ) e por uma fase ( $\varphi$ ) e ambos dependem do comprimento de onda da luz incidente. Ao passar pelo lock-in, é introduzido um defasamento  $\delta$  devido à referência, de modo que o sinal de saída  $S_{PAS}$  será:

$$S_{PAS} = S \cos(\varphi - \delta) \quad (2.1)$$

Para se determinar tanto a amplitude quanto a fase do sinal utilizamos um amplificador com duas saídas (ou 2 amplificadores ) defasados de  $90^\circ$ . Para um dos amplificadores fazemos  $\delta = \delta_0$  e para outro  $\delta = \delta_0 + 90^\circ$ . Se estes sinais são chamados de  $S_0$  e  $S_{90}$ , então:

$$S_0 = S \cos(\varphi - \delta_0)$$

$$S_{90} = S \cos(\varphi - \delta_o - 90^\circ) = S \sin(\varphi - \delta_o) \quad (2.2)$$

Assim, se medirmos  $S_0$  e  $S_{90}$ , podemos determinar  $S$  e  $\varphi$ .

$$S = \sqrt{S_0^2 + S_{90}^2}$$

$$\varphi = \delta_o + \arctan \frac{S_{90}}{S_0} \quad (2.3)$$

O sinal fotoacústico é representado por fasores como mostra a figura 2.4a, onde, por simplicidade, fizemos  $\delta_o = 0$ .

Suponha agora que o sinal de saída do amplificador seja na realidade uma superposição de duas contribuições geradas por dois centros absorvedores (homogeneamente distribuídas). Desde que os tempos de relaxação destes centros sejam diferentes, ou seja, desde que o tempo no qual a fonte de calor é gerada seja desigual para cada centro, então haverá diferença de fase entre os sinais de cada contribuição e assim será possível separar os espectros das mesmas. No entanto, é requisito para a aplicação do método que a fase do sinal de cada contribuição permaneça constante ao longo dos comprimentos de onda. Este método de separação de espectros foi desenvolvido no laboratório de Fototérmica da UNICAMP [5] e tem sido aplicado na detecção fotoacústica de ressonância magnética [6] assim como em espectros na região do visível para vidros [1]-[4].

A figura 2.4b mostra a projeção ( $S_\theta$ ) do sinal fotoacústico em um eixo arbitrário que forma um ângulo  $\theta$  com o eixo que contém  $S_0$ . Assim:

$$S_\theta = S \cos(\theta - \varphi)$$

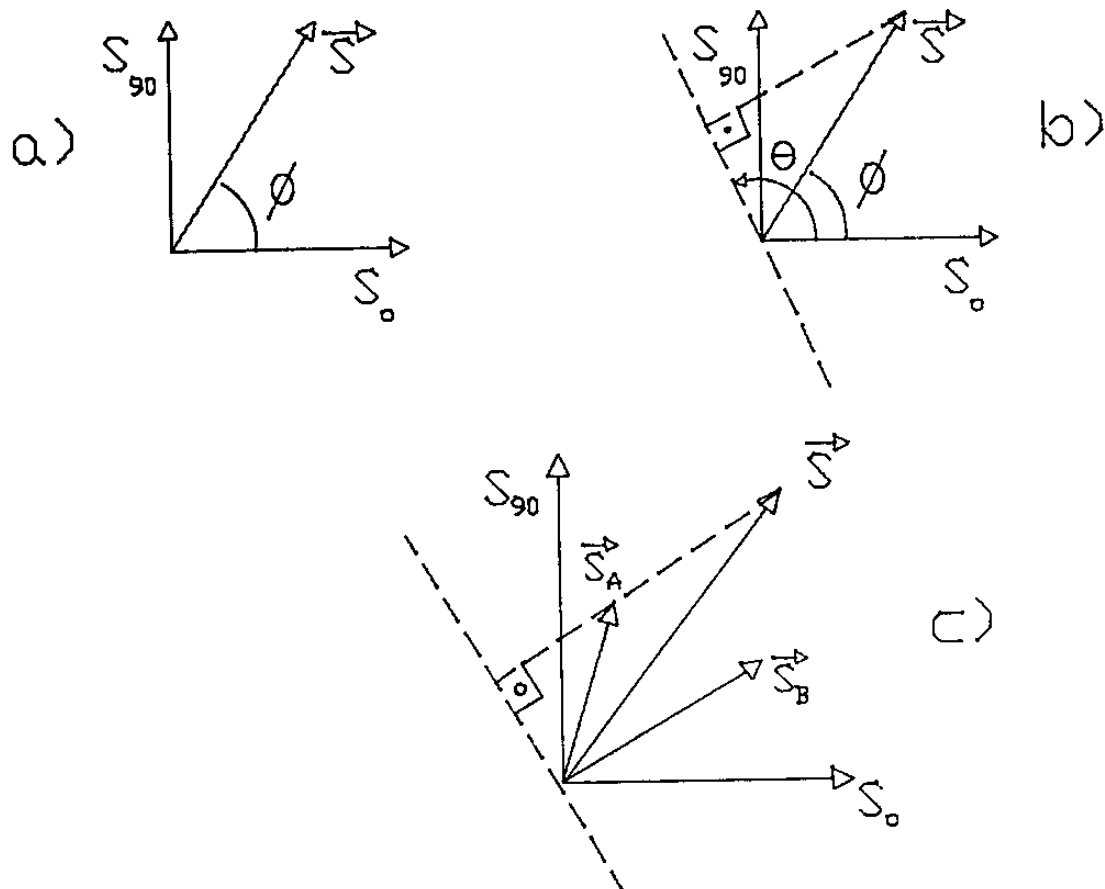


Figura 2.4: Diagrama de fasores de sinal fotoacústico a) projeção  $S_0$  e  $S_{90}$  do sinal, b) projeção de um ângulo  $\theta$  sobre um eixo arbitrário e c) composição vetorial de 2 contribuições,  $S_A$  e  $S_B$ , para o sinal fotoacústico.

$$S_\theta = S_0 \cos \theta + S_{90} \sin \theta \quad (2.4)$$

A figura 2.4c mostra a contribuição daqueles 2 centros absorvedores,  $\vec{S}_A$  e  $\vec{S}_B$  com fases diferentes, resultando em um sinal  $\vec{S}$ . É sempre possível encontrar um ângulo  $\theta$  para o qual a projeção do sinal total  $\vec{S}$  sobre o eixo seja igual à projeção de apenas uma das contribuições. Neste caso a projeção da outra contribuição será nula. Variando o ângulo  $\theta$ , podemos inverter a situação, de modo que podemos separar os espectros de cada contribuição, computando a projeção  $\vec{S}_\theta$  de acordo com a expressão (2.4).

## 2.1.4 Medidas de Difusividade

A difusividade térmica  $\alpha$  é uma grandeza física que é intrínseca para cada material e mede a razão da difusão de calor na amostra [7]. Ela é descrita em termos da condutividade térmica  $k$ , densidade  $\rho$  e capacidade térmica (pressão constante)  $C$  através da relação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} (cm^2/seg)$$

O uso da fotoacústica na determinação da difusividade foi introduzida por Adams e Kirkbright [8]. O grupo de Fototérmica da UNICAMP desenvolveu a técnica dos dois feixes [9] e que foi empregada com êxito no estudo de diversas amostras [10]-[13].

As nossas amostras, contudo, como eram em pó, exigiram um novo suporte porta-amostra, como foi descrito nas secções anteriores. A iluminação é traseira e simulamos uma absorção superficial colocando uma folha de papel alumínio sobre a amostra (figura 2.3) de modo que o calor assim gerado passe pela amostra, originando assim o sinal fotoacústico.



Novamente neste caso fizemos uma varredura de frequências e a fase do sinal foi tomada como base para nossas análises. Retornaremos a este ponto no próximo capítulo. Também não nos preocupamos com a frequência de corte, mesmo que a espessura da amostra tenha diminuído ( $430\mu\text{m}$ ). Para  $\text{SiO}_2$ ,  $f_c \sim 1.3$  Hz, mas realizamos nossas medidas em  $f > 70$  Hz o que nos garante um regime termicamente grosso.

## 2.2 Técnicas e Métodos Experimentais em RPE

### 2.2.1 Montagem Experimental

As medidas em RPE foram realizadas em banda X ( $\sim 9.5$  GHz) num espectrômetro Varian (mod E12). As amostras foram colocadas em tubos de quartzo e inseridas em uma cavidade retangular Bruker. As medidas em nitrogênio líquido foram feitas com a mesma configuração, mas usando uma cavidade Varian. Este espectrômetro é automatizado via microcomputador, através de uma interface (STD AD850) e os dados foram armazenados em disquete. Os ajustes típicos usados em nossos experimentos foram: potência de micro ondas igual a 5 mW, frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 25 Gauss, constante de tempo de 0,3 segundos, taxa de varredura de 4 minutos e faixa de varredura de 0 a 10 kGauss.

### 2.2.2 Análise de Espectros de Pó

Em nosso estudo, tratamos essencialmente com materiais em pó que apresentam sítios nos quais o íon em questão se coloca em geometria de maior ou menor simetria. Com isso os parâmetros envolvidos podem ser isotrópicos ou anisotrópicos, ou seja dependentes da orientação na qual o material paramagnético é colocado em relação ao campo magnético. Em outras palavras, se o fator  $g$  é anisotrópico e o material é um monocristal, o campo de ressonância irá ser distribuído de acordo com o ângulo no qual

este material é colocado em relação ao campo magnético. No caso do pó, devemos ter a soma dos espectros de cada cristalito cuja orientação é aleatoriamente distribuída, gerando um espectro resultante mais complexo e cuja análise é menos evidente.

A expressão para o caso de  $g$  anisotrópico foi desenvolvida por Poole [14] que mostra que a intensidade  $I(H)$  do espectro observado será dado por:

$$I(H) = \frac{2H_1H_2H_3}{\pi} \left\{ \int_{H_1}^{H_2} \frac{I_A(H')}{(H')^2} Y(H - H') dH' + \int_{H_2}^{H_3} \frac{I_B(H')}{(H')^2} Y(H - H') dH' \right\} \quad (2.5)$$

onde  $Y(H - H')$  forma de linha da absorção que tomamos como derivada de uma Lorentziana e:

$$I_A(H') = \left( \frac{1}{b_H} \right) K \left( \frac{a_H}{b_H} \right)$$

$$I_B(H') = \left( \frac{1}{a_H} \right) K \left( \frac{b_H}{a_H} \right)$$

$$a_H = [(H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2)]^{1/2}$$

$$b_H = [(H_2^2 - H_1^2)(H_3^2 - H^2)]^{1/2}$$

e

$$K(x) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-x^2 \sin^2 \theta}} \quad \text{é uma integral elíptica de 1ª classe.}$$

Os campos magnéticos  $H_1$ ,  $H_2$ , e  $H_3$  estão relacionados com os três fatores  $g_1$ ,  $g_2$ , e  $g_3$  e com a energia de microondas  $h\nu$  e o magneton de Bohr  $\beta$ , através das relações:

$$H_1 = \frac{h\nu}{g_1\beta} \quad H_2 = \frac{h\nu}{g_2\beta} \quad H_3 = \frac{h\nu}{g_3\beta} \quad (2.6)$$

Para a análise do espectro, portanto, fizemos o ajuste da curva experimental em relação à expressão teórica (2.5). Para esta tarefa, utilizamos uma sub rotina que se baseia no ajuste de mínimos quadrados para uma função arbitrária [15]. Também foi necessário um computador de grande porte como o IBM 3090 com Vetorizador devido à complexidade da expressão (2.5) e o grande número de pontos experimentais (cerca de 400 para cada espectro).

## 2.3 Preparação das Amostras

No curso de nosso trabalho nos deparamos com duas espécies de amostras: as superfícies modificadas de silício e as zeólitas. As primeiras foram preparadas no laboratório do Prof. Claudio Airoidi do Instituto de Química da UNICAMP, enquanto que as zeólitas foram sintetizadas no laboratório do Prof. E. Vichi, também do Instituto de Química da UNICAMP.

### 2.3.1 Superfícies Modificadas de Silício

Modificações em superfícies de óxidos tais como de sílica-gel por meio de silanização tem tido um impacto grande em diversas áreas da química tais como a catálise, cromatografia, fotoconversão entre outras [16]. Estes silanos podem ser por sua vez modificados, deixando a superfície preparada para diversos propósitos entre os quais o ancoramento de silanos organo-funcional. Esta última fase também pode ser quimicamente modificada de modo a permitir a anexação de um metal de transição na superfície. As funções orgânicas ancoradas sobre a sílica cloro-funcionalizadas foram de dois tipos: a diacetamida (DAC) e o N2-piridil-acetamida (NPAC), enquanto que os metais de transição a ela agregados foram: Cobre(II), Níquel (II) e Cobalto (II).

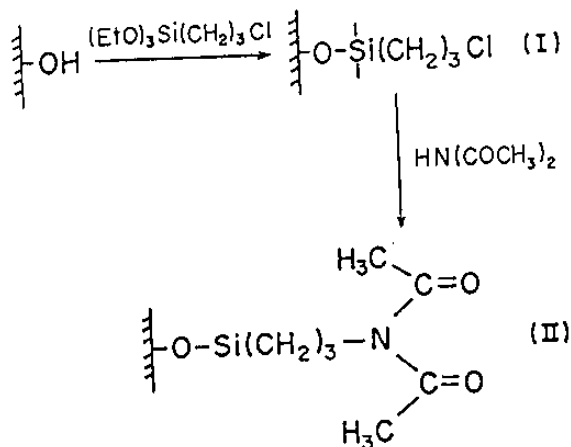


Figura 2.5: *Preparação da superfície modificada Si-DAC.*

### 2.3.1.1 DAC (Diacetamida)

Os passos que indicam a preparação da amostra estão sistematizados no esquema mostrado na figura 2.5

A primeira superfície (I) foi preparada tratando a sílica ativada com o agente silanizador em xileno, levando a  $4,28 \times 10^{-4}$  mol de grupos orgânicos ligados por grama de suporte. A segunda superfície (II) foi obtida reagindo a sílica clorofuncionalizada com diacetamida (DAC) no mesmo solvente dando  $2,86 \times 10^{-4}$  mol de ligantes por grama de suporte. Os grupos ligados são distribuídos sobre uma área de  $387 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (medidas BET) dando  $7.4 \times 10^{-4}$  mol de molécula de diacetamida por metro quadrado, as quais

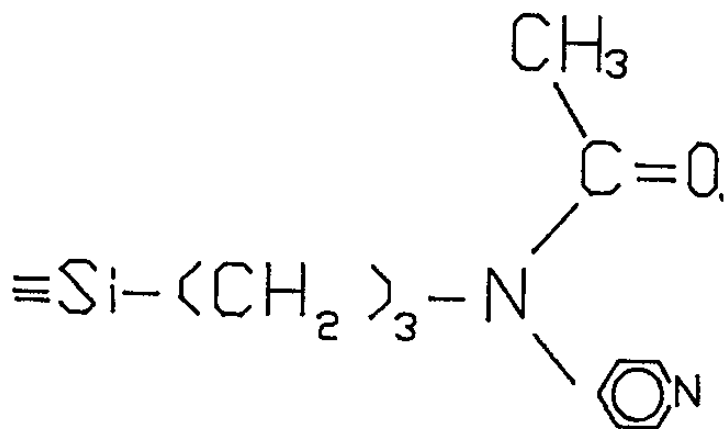


Figura 2.6: *Superfície modificada Si – NPAC*

são disponíveis para reagir com cátions. Esta reação é feita agitando a superfície de Si-DAC com uma solução do metal de transição desejado em etanol. Neste processo o suporte (que é branco) muda de cor e esta permanece mesmo depois da lavagem, indicando tratar-se de ligação à superfície forte .

### 2.3.1.2 NPAC (N2- Piridil- Acetamida)

A sintetização da superfície modificada com N2- piridil- acetamida é essencialmente a mesma daquela descrita na seção anterior. O processo para a obtenção da superfície (I) da figura 2.5 é o mesmo. Somente na preparação da superfície(II) é que a função orgânica é trocada pelo NPAC conforme mostra a figura 2.6.

A adição dos metais de transição também é feita através da agitação do composto em solução do metal em etanol.

## 2.3.2 Zeólitas

O termo *zeólita* foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que tinham como propriedades particulares a troca de íons e a adsorção reversível de água. Hoje em dia este termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns: apresentam espaços intra-cristalinos em forma de canais e cavidades de dimensões moleculares (diâmetro de 3Å a 9Å) onde se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água, óxidos ou outros adsorbatos e sais (veja figura 2.7).

Dessa forma as zeólitas apresentam uma superfície interna extremamente grande em relação a superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o espaço que o cerca. Por isso o termo *peneira molecular* é também empregado para estes materiais.

As aplicações industriais são bastante amplas: as zeólitas têm sido utilizadas como trocadores iônicos, como adsorventes e como catalisadores em processo de refinação em petroquímica e química fina.

A estrutura de uma zeólita consta basicamente de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (onde  $T = Si, Al, B, Ga, Fe, Cr, P, etc$ ) unidos entre si através de átomos de oxigênio. Em nossos estudos, tratamos com duas espécies de zeólitas: as que usam os íons de  $Fe^{+3}$  e  $Cr^{+3}$  como elementos da estrutura, gerando o ferrissilicato e o cromossilicato.

### 2.3.2.1 Ferrissilicato

As amostras de ferrissilicato eram zeólitas do tipo MFI que foram preparadas de acordo com o exemplo 22 da patente Shell [17] em um meio básico, com sulfato de ferro(III) 9-hidratado, silicato de sódio e n-butilamina como templato; o *PH* foi

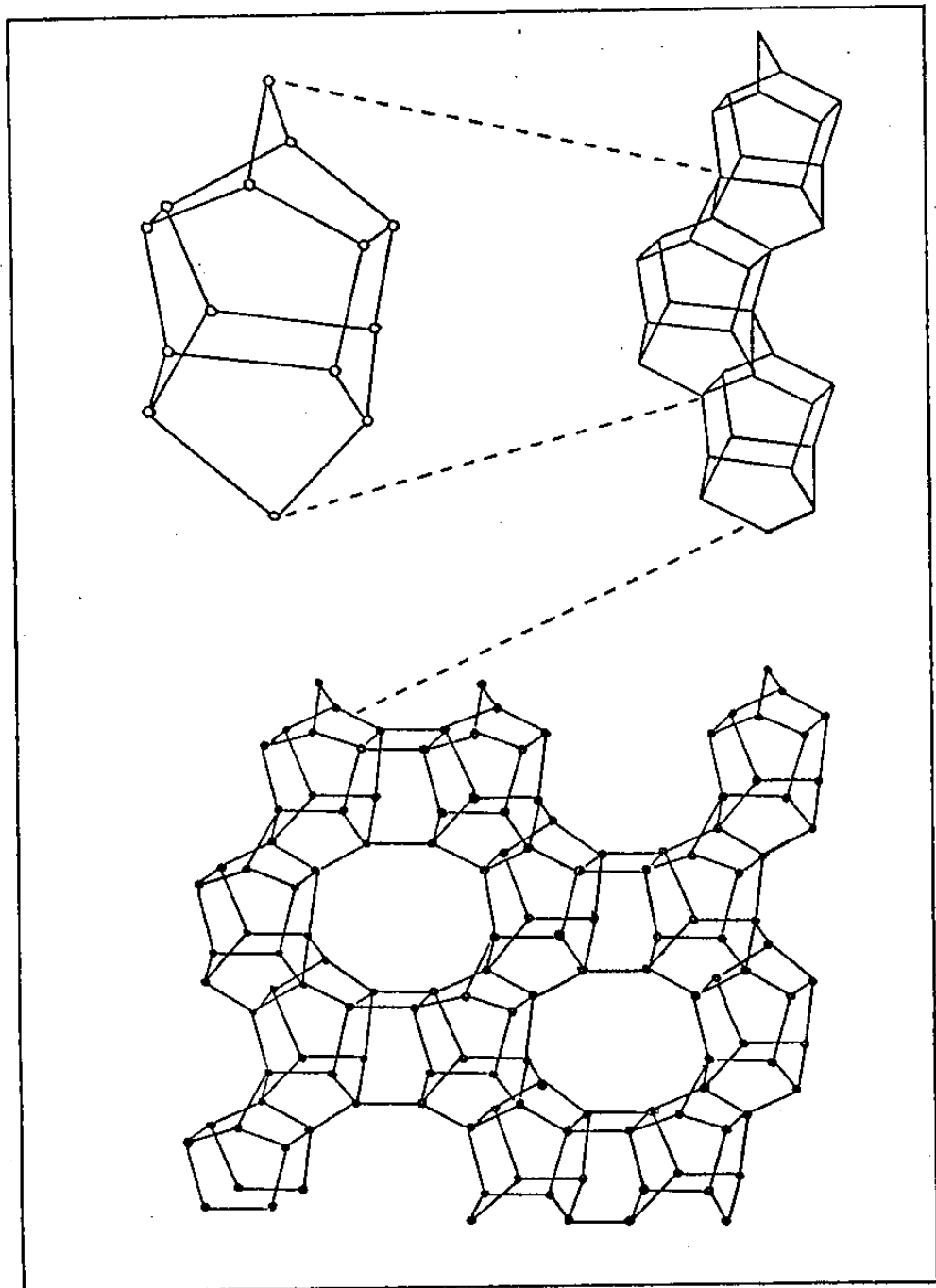


Figura 2.7: Estrutura da zeólita: no canto superior esquerdo é apresentado um detalhe da estrutura da zeólita do tipo MFI. A unidade secundária de construção é um pentágono. No canto superior à direita temos o encadeamento destas unidades.

ajustado para 10 – 11 por adição de  $NaOH$ . A razão  $SiO_2/Fe_2O_3$  foi de 100. A síntese hidrotérmica foi realizada em uma ampola selada de vidro borossilicado em  $150^\circ C$  por 15 dias.

### 2.3.2.2 Cromossilicato

O cromossilicato é uma zeólita do tipo ZSM-5 onde o íon do  $Cr^{3+}$  é incorporado em posições catiônicas.

A síntese desta amostra seguiu o seguinte procedimento: uma mistura de silicato de sódio,  $NH_4F$ , nitrato de cromo 9-hidratado e água foram preparadas na razão 0.1 : 0.05 : 0.25 : 6.0 para a síntese de uma amostra com razão  $SiO_2/Cr_2O_3$  de 100. Foram também preparadas amostras com razão 30. O  $PH$  foi ajustado para 6.5 – 7.0 usando-se  $HF$ . Depois de agitar durante 2 horas, foi adicionado TPA (brometo de tetrapropilamonio) em 40 ml de solução aquosa. A suspensão foi deixada agir por 24 horas em temperatura 348 – 353K em pressão ambiente. O tratamento hidrotérmico foi realizado a 443 – 448K por 15 dias.

No decorrer do trabalho foi necessário submeter as amostras a uma calcinação a diversas temperaturas e sob fluxo de oxigênio. As amostras foram submetidas às análises de espectroscopia infravermelha e de difração de raio-X no sentido de se obter informações referentes à cristalinidade do material.

As medidas de espectroscopia infravermelha foram feitas em um espectrômetro Jasco IR700 e os resultados estão apresentados na figura 2.8

A figura 2.8 mostra os espectros Infra Vermelho para : a) amostra fresca e calcinada em fluxo de oxigênio em b) 693K e c) 843K . A amostra calcinada em 693K ainda mantém a estrutura zeolítica como mostra a razão de densidade óptica em  $550 : 440\text{ cm}^{-1}$  e que é igual a 0,77 para (a) e 0,74 para (b). Entretanto, aquecimento da



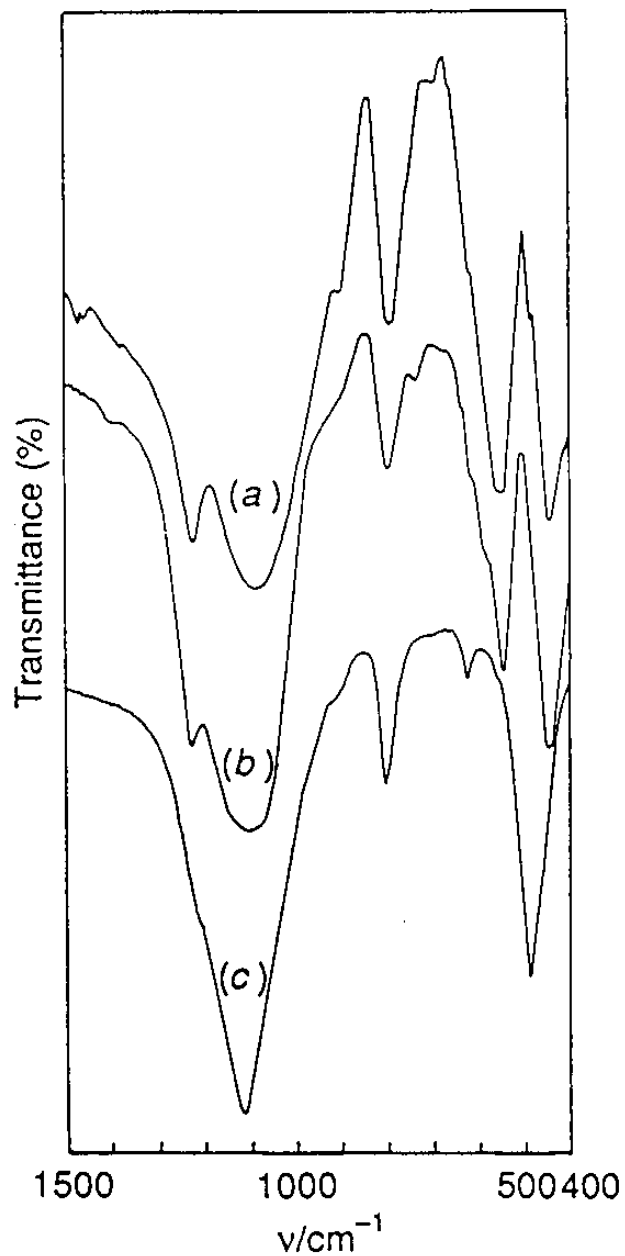


Figura 2.8: Espectros infravermelhos a) cromossilicato original, b) amostra tratada com oxigênio à 693K, c) amostra tratada com oxigênio à 843K.

amostra em 843K leva a um colapso da estrutura cristalina da zeólita e isso se constata verificando-se o desaparecimento dos picos em 550 e 450  $cm^{-1}$ .

As medidas em difração de raio-X foram realizadas em um Difratorômetro Shimadzu, modelo SD3A usando radiação K em alvo de cobre. Os resultados estão na figura 2.9 e comprovam as conclusões obtidas através da espectroscopia de infra vermelha.

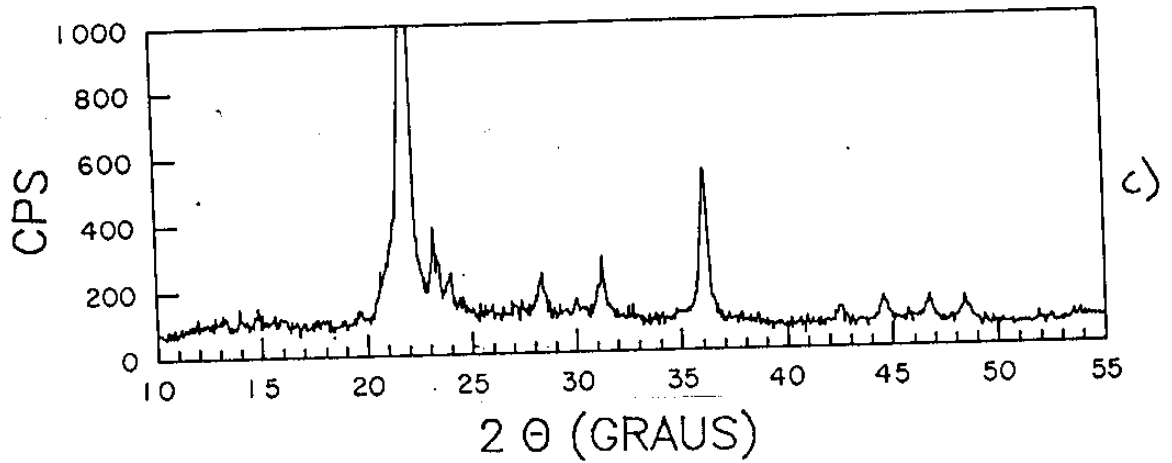
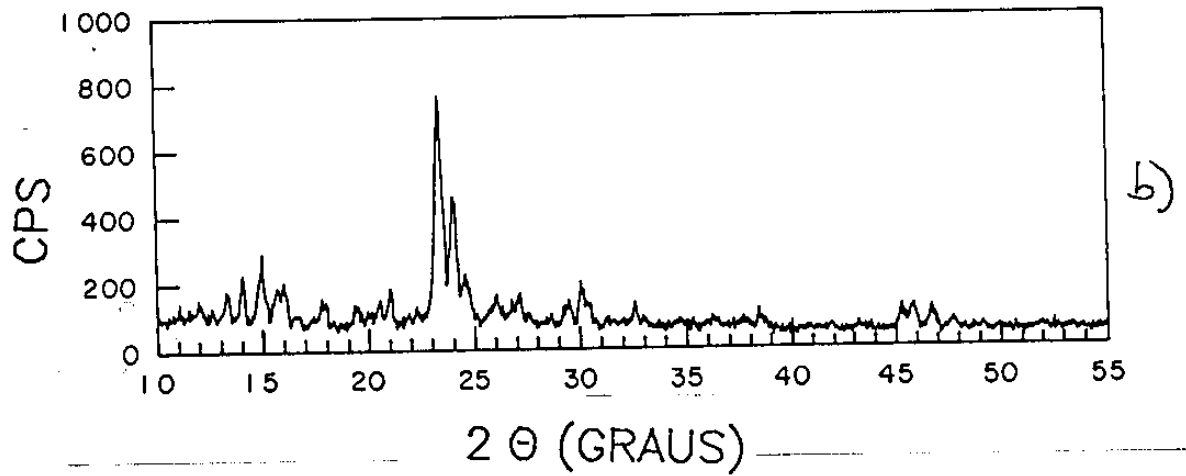
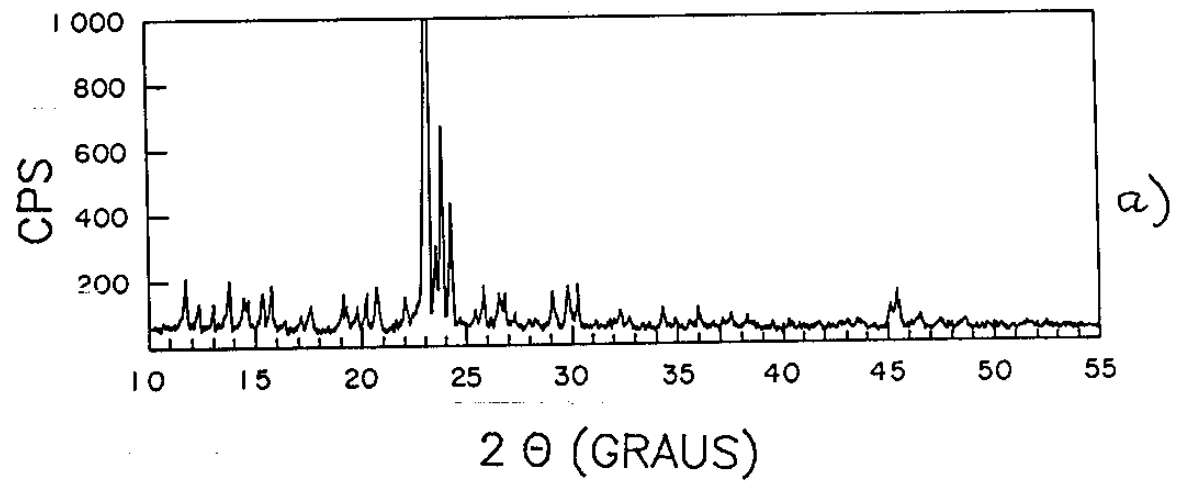


Figura 2.9: Difratoograma de raio X para o cromossilicato. a) amostra fresca, b) calcinada sob fluxo de oxigênio em 693K c) calcinada em oxigênio a 843K.

# Bibliografia

- [1] A. M. Mansanares, Tese de Doutorado, 1991, IFGW-UNICAMP.
- [2] G. A. R. Lima, M. L. Baesso, Z. P. Arguello, E. C. Silva, H. Vargas, L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B, 1987, **36**, 9812.
- [3] M. L. Baesso, A. M. Mansanares, E. C. Silva, H. Vargas, L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 1880.
- [4] T. Abritta, N. Cella, H. Vargas, Chem. Phys. Letters, 1989, **161**, 12.
- [5] C. L. Cesar, H. Vargas, J. Peltz, L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys, 1984, **55**, 3460.
- [6] C. L. Cesar, H. Vargas, L. C. M. Miranda, J. Phys. D, 1985, **18**, 599
- [7] H. Vargas, L. C. M. Miranda, Phys. Reports, 1988, **161**, 45
- [8] M. J. Adams, G. F. Kirkbright, Analyst, 1977, **102**, 281
- [9] O. Pessoa Jr, C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys, 1986, **59**, 1316
- [10] N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. , 1986, **61**, 3025.
- [11] A. C. Bento, H. Vargas, M. M. F. Aguiar, L. C. M. Miranda, Phys. Chem. Glasses, 1987, **28**, 127.

- [12] E. C. Silva, H. Vargas, A. C. Bento, R. F. Jardim, S. Gama, E. A. Pinheiro, F. Galembeck, *Progress in High Temperature Superconductivity*, 1988, 9, World Scientific.
- [13] A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, N. F. Leite, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 4477.
- [14] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Cap. 12K, 2<sup>a</sup> Ed. , 1983, John Wiley & Sons, New York.
- [15] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 1969, McGraw-Hill, New York.
- [16] D. E. Leyden, D. S. Kendall, L. W. Burggraf, F. J. Pern, M. DeBello, *Anal. Chem*, 1982, **54**, 101.
- [17] H. W. Kouwenhoven , U. S. Patent, 1980, 4 208305.

# Capítulo 3

## Caracterização das Propriedades Ópticas e Térmicas

Neste capítulo mostraremos os resultados obtidos através da espectroscopia fotoacústica com o objetivo de caracterizar as propriedades ópticas e térmicas das amostras descritas no capítulo 2. O primeiro conjunto de medidas obtido foi o dos espectros de absorção tanto na faixa do visível quanto na faixa do infravermelho próximo. Para a interpretação destes resultados, ou mais precisamente, para as atribuições das transições eletrônicas envolvidas, foi necessário o auxílio de uma teoria espectroscópica. Por isso, antes de apresentar os resultados, iniciaremos este capítulo com uma também breve revisão da teoria do campo ligante [1]-[7]. Em seguida apresentaremos os espectros de absorção óptica das amostras, tanto nas superfícies modificadas de silício, quanto nas zeólitas. O passo seguinte será mostrar as medidas de tempo de relaxação, agora restritas às zeólitas - em particular o cromossilicato. A separação de espectros na fase do sinal fotoacústico vem logo a seguir, onde os sítios absorvedores de  $Cr^{3+}$  e  $Cr^{6+}$  no cromossilicato são perfeitamente separados. Por fim, mostraremos as medidas de difusividade térmica do cromossilicato.

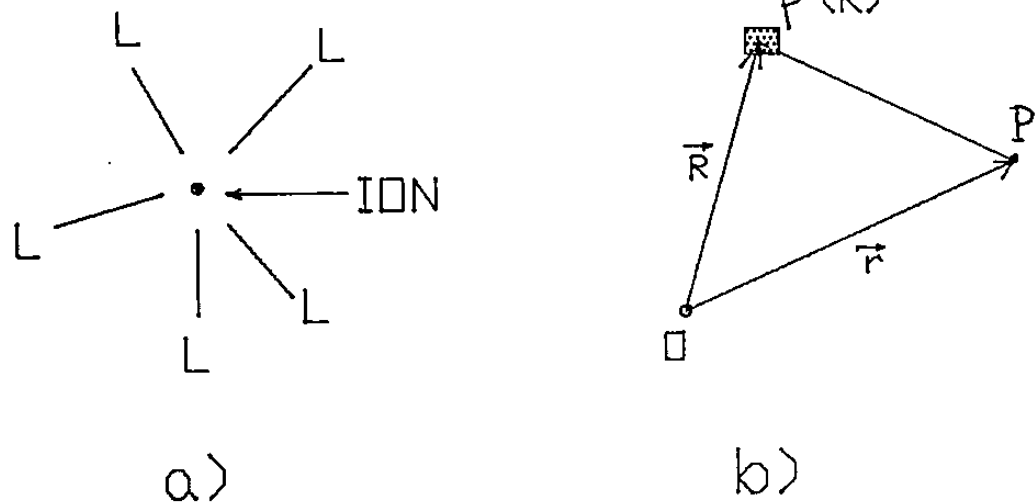


Figura 3.1: a) Um íon nas vizinhanças dos ligantes b) Potencial em um ponto  $P$  provocado por uma distribuição de carga  $\rho$ .

### 3.1 Teoria do Campo Ligante

O problema central estudado pela teoria do campo ligante é o de um íon com  $N$  eletrons em uma camada não preenchida nas vizinhanças de uma distribuição de cargas, aqui designada por ligante (L), como é sugerido na figura 3.1a.

O Hamiltoniano para o movimento de  $N$  eletrons em uma camada não preenchida de um íon é escrita como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \left[ \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N H_{SO_i} + \sum_i^N (-e)V(\vec{r}_i) \quad (3.1)$$

onde os dois primeiros termos (entre colchetes) representam o Hamiltoniano não perturbado (isto é, sem interação com outros eletrons e com o campo ligante), o terceiro termo é a energia de repulsão coulombiana inter eletrônica, o quarto é a energia do

acoplamento spin - órbita e o último nos fornece a energia do  $i$ -ésimo elétron do íon e todos os ligantes.

Para a teoria do campo ligante é importante conhecer qual a magnitude entre  $V(r)$  e os demais termos. Três casos se apresentam:

$$H_{SO_i} > eV(\vec{r}_i) > \frac{e^2}{r_{ij}} - \text{complexos de terras raras}$$

$$eV(\vec{r}_i) > \frac{e^2}{r_{ij}} > H_{SO_i} - \text{campo cristalino forte}$$

$$\frac{e^2}{r_{ij}} > eV(\vec{r}_i) > H_{SO_i} - \text{campo cristalino fraco}$$

Para os metais de transição da primeira série, que são o objeto de nosso estudo, a energia de interação é de mesma magnitude do campo ligante, de forma que eles se encaixam entre os casos de campo fraco e forte. O primeiro caso, o de acoplamento spin-órbita forte, como se aplica principalmente às camadas  $4f$ , não será aqui abordado.

Seja agora uma distribuição de carga  $\rho(R)$ , como a mostrada na figura 3.1.b, representando o sistema de ligantes de um dado complexo iônico. O potencial no ponto  $P$ , tal que  $r < R$ , será dado por:

$$V(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.2)$$

onde



$$A_{lm} = \frac{4\pi}{2l+1} \int \frac{\rho(\vec{R}) Y_{lm}(\Theta, \phi) d\tau_R}{R^{l+1}}$$

Como se vê, o potencial foi expandido em termos de harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Esta expressão para o potencial pode ser reduzida utilizando argumentos de teoria de grupo, de forma que no caso particular onde existe simetria octaédrica e o sistema de ligantes consiste em 6 cargas puntiformes localizadas nos vértices de um octaedro, o potencial será dado por:

$$V_{oct} = A_{00}Y_{00} + A_{40}r^4 \left[ Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] \quad (3.3)$$

e

$$A_{00}Y_{00} = -\frac{6q}{R}$$

$$A_{40} = -\frac{\sqrt{49\pi}}{3} \frac{e}{R^5}$$

As expressões para o potencial ligante para simetria cúbica ou tetraédrica são semelhantes, de modo que encontramos a conhecida relação:

$$V(octaédro) : V(cubo) : V(tetraédro) = 1 : -\frac{8}{9} : -\frac{4}{9} \quad (3.4)$$

### 3.1.1 O Íon Livre

Se resolvermos apenas os três primeiros termos do Hamiltoniano (3.1), devemos encontrar o diagrama de energia para um íon livre com  $N$  eletrons em sua camada não preenchida. O nível de energia do íon livre é descrito pelo *termo*, que é simbolizado por  $^{2s+1}L$ , onde  $L$  e  $S$  são respectivamente o momento angular orbital e de spin total do íon. Para valores de  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$  denotaremos  $L$  por  $S, P, D, F$ , etc. .... A energia de cada termo é usualmente simbolizada por  $F_0, F_2, F_4$ , etc. ..., que surgem da integração da parte radial e angular das funções de onda envolvidas. Na teoria do campo ligante, entretanto, é mais usual usarmos os parâmetros de Racah  $A, B$  e  $C$  que são relacionados com os parâmetros  $F_0, F_2$  e  $F_4$  através de:

$$A = F_0 - 49F_4$$

$$B = F_2 - 5F_4 \tag{3.5}$$

$$C = 35F_4$$

Só a título de exemplo, a energia do termo  $^1G$  de uma configuração  $d^2$  é dada por  $E(^1G, d^2) = A + 4B + 2C$ . Analogamente  $E(^4F, d^5) = 10A - 13B + 7C$  e assim sucessivamente.

### 3.1.2 Sistemas $d^1$

Este sistema consiste de um único elétron numa camada  $d$  não preenchida, isto é, camada cujo momento angular de cada elétron é  $l = 2$ . O Hamiltoniano (3.1) se restringe aos dois primeiros termos, adicionados ao termo do campo ligante com  $N = 1$ .

A função de onda para um sistema atômico tipo-hidrogênio, isto é, com 1 elétron em uma camada não preenchida é escrita como (parte espacial):

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.6)$$

com  $l = 2$  para o nosso caso.

Usando argumentos de teoria de grupo, pode-se mostrar que, para o caso de simetria  $O_h$  (octaédrica), estas funções de onda induzem representações redutíveis que contém apenas as representações irredutíveis  $E_g$  e  $T_{2g}$ . Em outras palavras, quando um íon de configuração  $d^1$  é colocado em um potencial de simetria octaédrica o nível de energia irá se desdobrar em um nível duplamente ( $E_g$ ) ou triplamente ( $T_{2g}$ ) degenerado. Devido a relação (3.4), pode-se encontrar o diagrama de energia para os grupos de simetria do cubo e tetraédrico. A separação entre os níveis é dada  $\Delta = 10q$ , onde para o caso do grupo  $O_h$  com 6 cargas puntiformes ( $-e$ ) nos vértices do octaedro devemos ter:

$$Dq = \frac{e^2}{6R^2} \overline{r^4} \quad (3.7)$$

O diagrama de níveis para um sistema  $d^1$  é mostrado na figura 3.2 para diversos grupos de simetria.

### 3.1.3 Sistema $d^N$ . Diagramas de Tanabe e Sugano

Neste sistema temos  $N$  elétrons na camada  $d$ . O Hamiltoniano do sistema é aquele da equação 3.1, com excessão do termo de spin órbita. Dependendo das intensidades relativas entre o campo ligante e o campo de repulsão intereletrônica, devemos ter dois métodos para a resolução do Hamiltoniano. No primeiro caso, o do chamado campo fraco, a contribuição da repulsão eletrônica para a energia é maior que a do campo

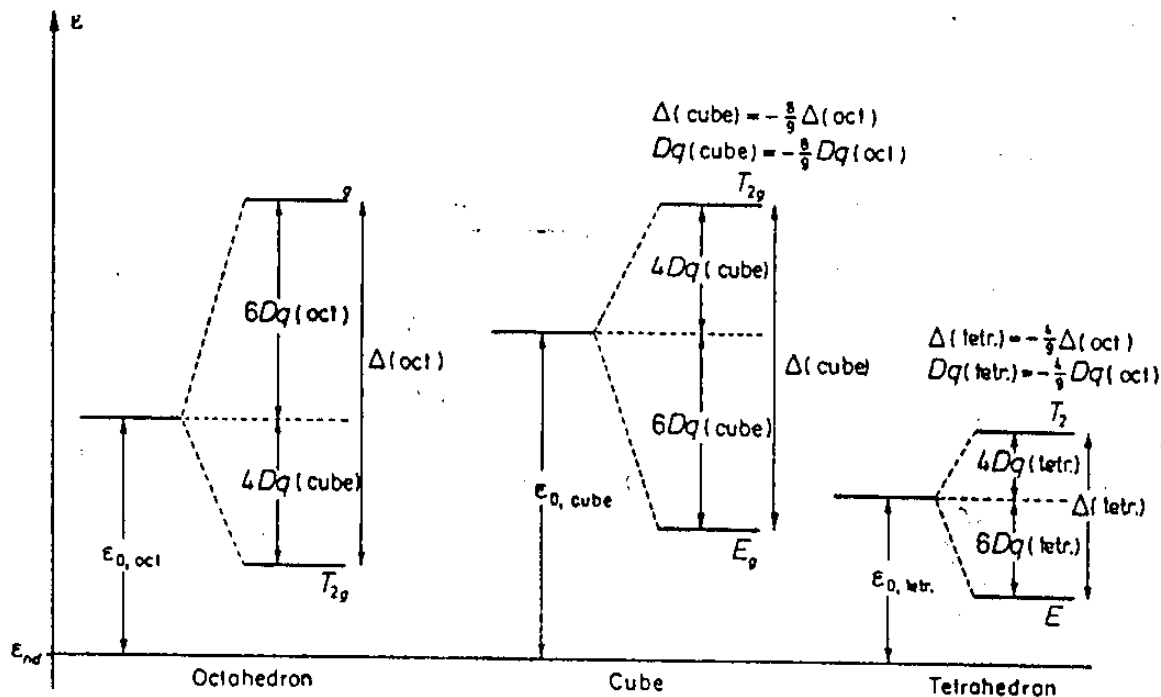


Figura 3.2: Diagrama de níveis de energia da configuração  $d^1$  para sistema de ligantes com simetria octaédrica, cúbica e tetraédrica (extraído da ref. 1).

ligante, de modo que este será tratado como perturbação. Assim, o primeiro passo é resolver o íon livre, obtendo-se com isto as energias dos termos  $^{2s+1}L$ , descritas pelos parâmetros de Racah. Na segunda etapa, tomamos as auto funções que descrevem os estados do íon livre, como base do Hamiltoniano de perturbação do campo ligante. O cálculo completo nos leva a um conjunto conhecido como matrizes de campo fraco, cuja solução da equação secular correspondente nos leva aos níveis de energia procurados.

No caso do campo forte o primeiro passo é aplicar o Hamiltoniano do campo ligante, o qual irá gerar a chamada configuração do campo forte. A aplicação do Hamiltoniano de perturbação, no caso o campo de repulsão inter- eletrônica irá desdobrar os níveis da configuração de campo forte. Um cálculo completo, contudo, inclui a interação de configuração, isto é, interação entre estados com o mesmo  $S$  e pertencentes a mesma representação irredutível  $\Gamma_n$ . Figurativamente, interação de configuração seria o resultado da repulsão mútua dos níveis interagentes. O resultado deste cálculo se traduz num conjunto de matrizes cuja diagonalização nos leva aos níveis de energia desejados.

Foi usando este procedimento que Tanabe e Sugano [8] construíram as matrizes para todos os sistemas  $d^N$  em simetria octaédrica. Para encontrar os auto- valores destas matrizes basta resolver a equação secular correspondente.

Listaremos na figura 3.3, a título de ilustração, algumas dessas matrizes, em particular as da configuração  $d^3$ . Como se pode ver, apenas os elementos  $H_{ij}(i < j)$  são mostrados, pois as matrizes são simétricas em relação a diagonal principal, já que são Hermiteanas.

Os termos de íon livre são colocados entre parênteses após cada representação irredutível  $^{2s+1}\Gamma$ . Existe também uma diferença na notação, com aquela por nós empregada que é devido a Mülliken. A correspondência de notação entre as notações de Mülliken, Tanabe - Sugano e Bethe (que é muito empregada também na literatura) é:

Notação:

Mülliken	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
Tanabe-Sugano	$A_1$	$A_2$	$E$	$F_1$	$F_2$
Bethe	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$

Para os orbitais e configuração de campo forte existe a correspondência:

$$d\epsilon = t_{2g}$$

$$d\gamma = e_g$$

Pode-se notar também que estas matrizes são dadas em função de  $B$  e  $C$ , de modo que para resolvê-las é necessário dividi-las por  $B$ . A energia assim encontrada, assim como a intensidade do campo ligante  $Dq$ , também serão divididos por  $B$ . Mesmo assim, restarão dentro da matriz elementos dependentes da razão  $C/B$ . Para Tanabe-Sugano (8) este problema é contornado quando se nota que, para os íons livres, esta razão é praticamente constante e vale  $\sim 4,5$ . Assim, para complexos de um dado íon o valor da razão  $C/B$  é tomado do íon livre, mesmo que os valores de  $B$  e  $C$  possam variar em relação aos valores originais.

A figura 3.4 mostra o diagrama de energia para a configuração  $d^3$ . A ordenada é dada por  $E/B$  e a abcissa como  $Dq/B$ . No centro superior direito são dados os valores  $\gamma = C/B$  e  $B$  para o íon livre. O estado fundamental foi deslocado de modo a coincidir com a abcissa.

## 3.2 Espectros Fotoacústicos de Absorção

Nesta secção apresentaremos os espectros de absorção das amostras, tanto no que se referem às superfícies modificadas de silício, quanto nas zeólitas. Para a interpretação desses espectros utilizamos a teoria do campo ligante descrita na secção anterior, em

$d^3$  ${}^2F_1 (a {}^2D, b {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$  $d\varepsilon^2({}^2F_2)d\gamma^4 \quad d\varepsilon^2({}^3F_1)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^4({}^1F_2)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^5d\gamma^2({}^1A_1) \quad d\varepsilon^5d\gamma^2({}^1E)$ 

$d\varepsilon^3$	$-12Dq$ $+5C$	$-3\sqrt{3}B$	$-5\sqrt{3}B$	$4B+2C$	$2B$
	$d\varepsilon^2({}^3F_1)d\gamma$	$-2Dq$ $-6B+3C$	$3B$	$-3\sqrt{3}B$	$-3\sqrt{3}B$
		$d\varepsilon^2({}^1F_2)d\gamma$	$-2Dq$ $+4B+3C$	$-\sqrt{3}B$	$\sqrt{3}B$
			$d\varepsilon d\gamma^2({}^1A_1)$	$\frac{8Dq}{+6B+5C}$	$\frac{10B}{10B}$
				$d\varepsilon d\gamma^2({}^1E)$	$\frac{8Dq}{-2B+3C}$

 ${}^2F_1 ({}^2P, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$  $d\varepsilon^2({}^2F_1)d\gamma^4 \quad d\varepsilon^2({}^3F_1)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^4({}^1F_2)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^5d\gamma^2({}^3A_2) \quad d\varepsilon^5d\gamma^2({}^3E)$ 

$d\varepsilon^3$	$-12Dq$ $-6B+3C$	$-3B$	$3B$	$0$	$-2\sqrt{3}B$
	$d\varepsilon^2({}^3F_1)d\gamma$	$-2Dq$ $+3C$	$-3B$	$3B$	$3\sqrt{3}B$
		$d\varepsilon^2({}^1F_2)d\gamma$	$-2Dq$ $-6B+3C$	$-3B$	$-\sqrt{3}B$
			$d\varepsilon d\gamma^2({}^3A_2)$	$\frac{8Dq}{-6B+3C}$	$\frac{2\sqrt{3}B}{2\sqrt{3}B}$
				$d\varepsilon d\gamma^2({}^3E)$	$\frac{8Dq}{-2B+3C}$

 ${}^2E (a {}^2D, b {}^2D, {}^2G, {}^2H)$  $d\varepsilon^2({}^2E)d\gamma^4 \quad d\varepsilon^4({}^1A_1)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^4({}^1E)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^5d\gamma$ 

$d\varepsilon^3$	$-12Dq$ $-6B+3B$	$-6\sqrt{2}B$	$-3\sqrt{2}B$	$0$
	$d\varepsilon^2({}^3A_1)d\gamma$	$-2Dq$ $+8B+6C$	$10B$	$\sqrt{3}(2B+C)$
		$d\varepsilon^2({}^1E)d\gamma$	$-2Dq$ $-B+3C$	$2\sqrt{3}B$
			$d\gamma^3$	$\frac{18Dq}{-8B+4C}$

 ${}^4F_4 ({}^4P, {}^4F)$  $d\varepsilon^4({}^3F_1)d\gamma^3 \quad d\varepsilon^5d\gamma^2({}^3A_2)$ 

$d\varepsilon^2({}^3F_1)d\gamma$	$-2Dq$ $-3B$	$6B$
	$d\varepsilon d\gamma^2({}^3A_2)$	$\frac{8Dq}{-12B}$

 ${}^4A_2 ({}^4F) \quad d\varepsilon^3$  $-12Dq-15B$  $d\varepsilon^3({}^4A_2)d\gamma^4$  ${}^4F_2 ({}^4F) \quad d\varepsilon^2({}^3F_1)d\gamma$  $-2Dq-15B$  $d\varepsilon^4({}^3F_1)d\gamma^3$  ${}^2A_1 ({}^2G) \quad d\varepsilon^2({}^1E)d\gamma^3$  $-2Dq-11B+3C$  $d\varepsilon^4({}^1E)d\gamma^3$  ${}^2A_2 ({}^2F) \quad d\varepsilon^2({}^1E)d\gamma$  $-2Dq+9B+3C$  $d\varepsilon^4({}^1E)d\gamma^3$ Figura 3.3: Matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^3$  (Extraído da ref. 8).

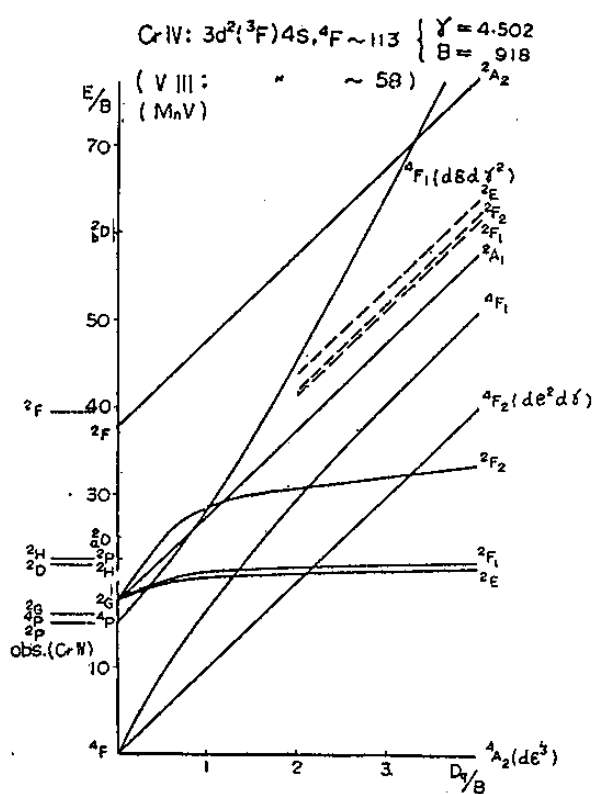


Figura 3.4: Diagramas de energia para a configuração  $d^3$  (Extraído da referência 8).



particular os diagramas de Tanabe e Sugano para as configurações de  $d^2$  a  $d^8$ . O procedimento usual para se fazer a atribuição das transições é tomar uma banda como referência, com um valor particular de  $B$ , para determinar o valor de  $Dq$  e com isto pode-se testar se outras bandas se encontram em posições previstas pela teoria.

Os espectros aqui mostrados foram obtidos no espectrômetro comercial EDT modelo OAS400, com frequências típicas de 10 e 20Hz e banda passante de 16nm e 0,06 $\mu$ m no visível e infravermelho próximo respectivamente.

### 3.2.1 Superfícies Modificadas de Silício

Como descrevemos no capítulo anterior as funções orgânicas (ligantes) ancoradas sobre a superfície silanizadas de silício foram de dois tipos: NPAC e DAC e sobre elas foram ligados diversos metais de transição ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ )

#### 3.2.1.1 NPAC

##### a) Cobre

O  $Si-NPAC-Cu^{2+}$  se apresenta em forma de pó e tem coloração amarela, em contraste com boa parte dos compostos à base de cobre que têm coloração verde-azulado.

O íon  $Cu^{2+}$  tem configuração  $3d^9$  e, devido à equivalência eletrons-buraco, tem o nível de energia semelhante à configuração  $d^1$ , apenas invertido. Dessa forma uma inspeção na figura 3.2 nos mostra que o espectro previsto para o cobre, em simetria  $O_h$ , é o de um única banda e a referência [9] mostra que ela é centrada em torno de 800nm. No entanto, os espectros por nós obtidos contradizem essa previsão. A figura 3.5 mostra o espectro de Si-NPAC, em (a) na faixa do visível (300 – 800nm) e em (b) na faixa do

IV-próximo ( $0.8 - 2.8\mu m$ ). Nestas figuras também é mostrado o espectro de Si-NPAC, isto é, da amostra sem o metal, com o objetivo de se mostrar a efetiva contribuição do íon  $Cu^{2+}$  no espectro. Assim, se observarmos o espectro no IV, iremos observar um série de bandas, mas apenas aquelas centradas em  $\lambda = 0.96\mu m$  e  $\lambda = 1.04\mu m$  pertencem efetivamente ao cobre. As demais, tais como em  $2.8\mu m$ ,  $1.4\mu m$  e  $1.96\mu m$ , são devidas à água e a grupos OH agregados a sílica ou a radicais orgânicos, como a banda em  $2.3\mu m$ . Na faixa do visível a banda do cobre é aquela centrada em  $410nm$ . Como se vê, temos 3 bandas observadas em contraposição com aquela única prevista. A explicação para este fato vem do Teorema de Jahn Teller cuja validade é geral. De acordo com este teorema, qualquer complexo poliatômico, com excessão de moléculas lineares, é *estável somente quando o estado fundamental é não degenerado*. A estabilização deve ocorrer quando o grau de simetria é rebaixado de modo que a degenerescência do estado fundamental seja levantada. Uma distorção tetragonal nos leva a uma simetria do grupo  $D_{4h}$ , enquanto que a distorção rômica adicionada à tetragonal nos leva ao grupo  $D_{2h}$ , ambos com o diagrama de níveis de energia com estado fundamental não degenerado. Contudo este último grupo nos conduz a um diagrama de níveis que prevê 4 transições possíveis, ao contrário das 3 por nós observadas. Nossos dados, assim como os da literatura [10]-[12], apontam na direção de apenas uma distorção tetragonal sobre a simetria octaédrica. O diagrama de energia para o  $Cu^{2+}$  nessas condições está esquematizado na figura 3.6.

De acordo com este diagrama, portanto, as bandas do cobre serão devidas às transições  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  e  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ .

## b) Cobalto

A superfície modificada  $Si - NPAC - Co^{2+}$  é preparada em forma de pó e tem coloração azulada, de maior ou menor profundidade a depender da concentração empregada.

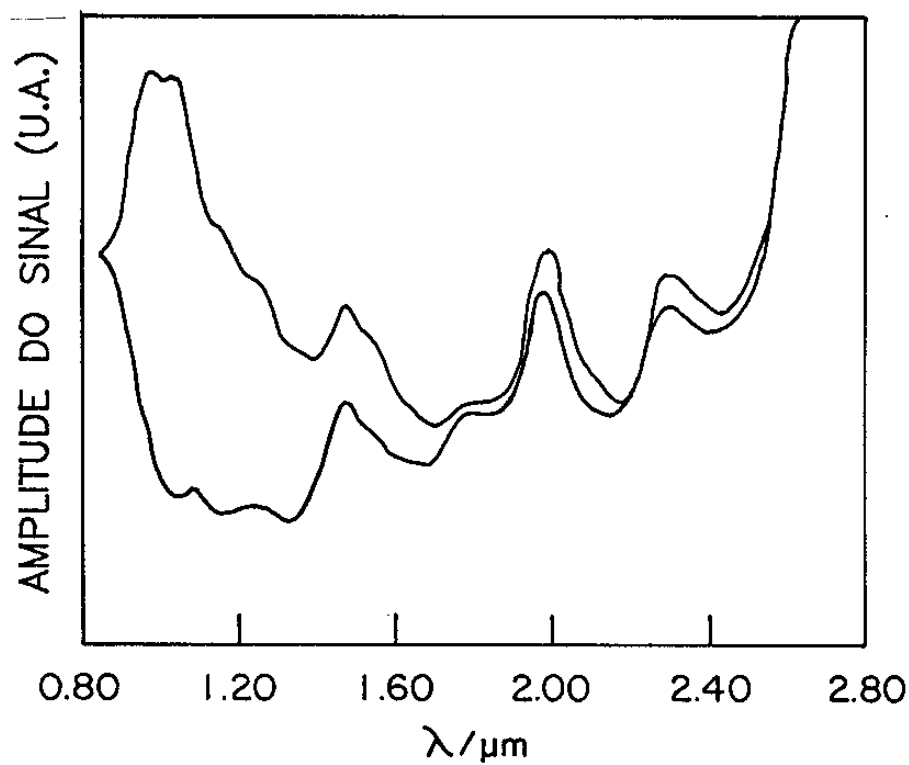
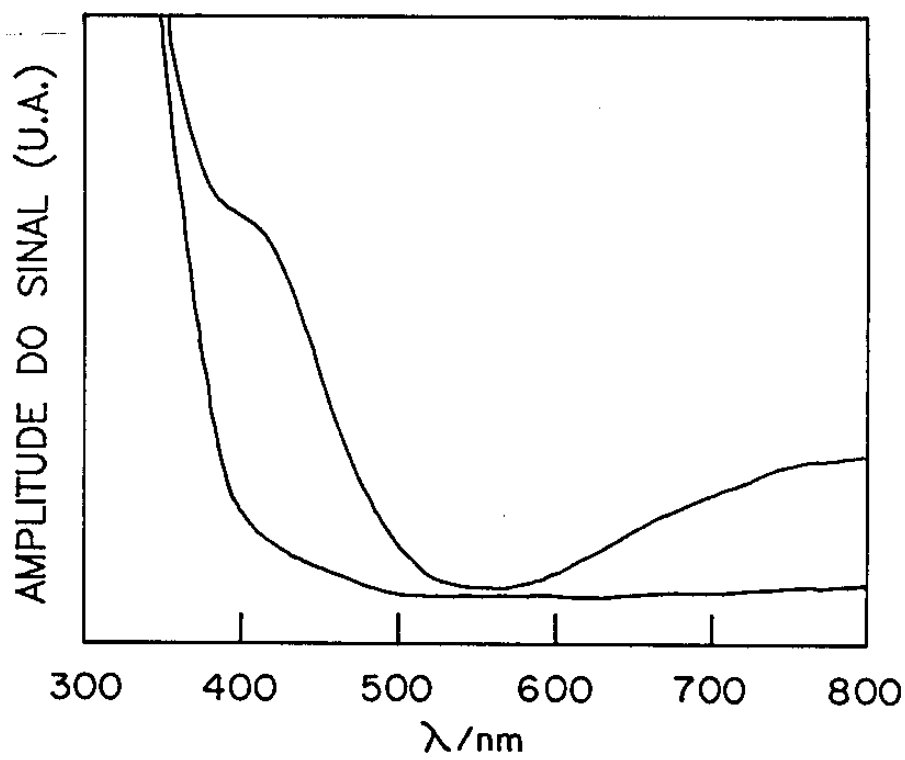


Figura 3.5: Espectros de Si – NPAC – Cu: a) no visível b) no infravermelho próximo. O espectro da base NPAC também é mostrado na parte inferior de cada espectro.

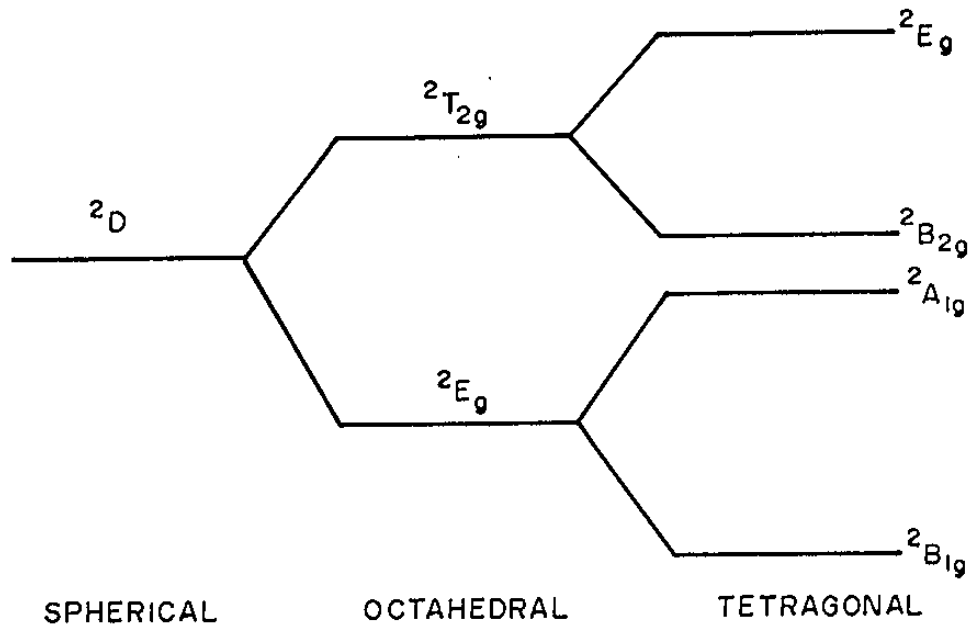


Figura 3.6: *Diagrama de energia para o Cobre em simetrias esférica, octaédrica e tetragonal.*

O cobalto  $Co^{2+}$  tem configuração  $3d^7$  e os espectros tanto no visível (a) quanto no IV (b) estão na figura 3.7.

As duas bandas observadas de  $Co^{2+}$  são triplamente desdobradas: a primeira, no IV, está centrada em  $1,68\mu m$  e a outra, no visível, tem centro em  $660nm$  e correspondem às energias  $E_1 = 5950cm^{-1}$  e  $E_2 = 15.150cm^{-1}$  respectivamente.

Para fazermos as atribuições das transições eletrônicas com o auxílio dos diagramas de Tanabe e Sugano, procedemos do seguinte modo: escolhemos uma determinada banda, por exemplo, a de energia  $E_1$  e fazemos a razão  $E_1/B$  para diversos valores de  $B$  (que no caso onde há campo ligante não deve ser necessariamente igual ao do íon livre). Para cada valor desta razão, determinamos o valor de  $Dq/B$  de uma determinada transição e com este valor testamos se a razão  $E_2/B$  da outra banda coincide com a próxima transição permitida.

Seguimos este procedimento usando as matrizes de configuração  $d^7$  em coordenação octaédrica, mas não chegamos a um resultado positivo. A explicação para isto seria a de que o  $Co^{2+}$  estaria em coordenação tetraédrica (5). Devido à equivalência de eletrons-buraco no cálculo de campo ligante e levando-se em conta a relação entre os potenciais em diversos grupos de simetria mostrados na relação 3.4, mostra-se que a matriz para um sistema  $d^N$  em simetria tetraédrica é justamente a matriz para  $d^{10-N}$  em simetria octaédrica.

Assim, para a atribuição das transições do  $Si - NPAC - Co^{2+}$  devemos utilizar as matrizes  $d^3$ . Um diagrama dos níveis de energia para esta configuração está mostrado na figura 3.8. Note que ali colocamos apenas os níveis de energia com a mesma multiplicidade  $2S + 1$  do estado fundamental, porque correspondem às transições permitidas de spin. As transições proibidas tem intensidades muito menores e só em poucos casos conseguiremos detectá-las. Este diagrama foi construído deslocando o estado fundamental, de modo que ele coincidisse com o eixo das abcissas.

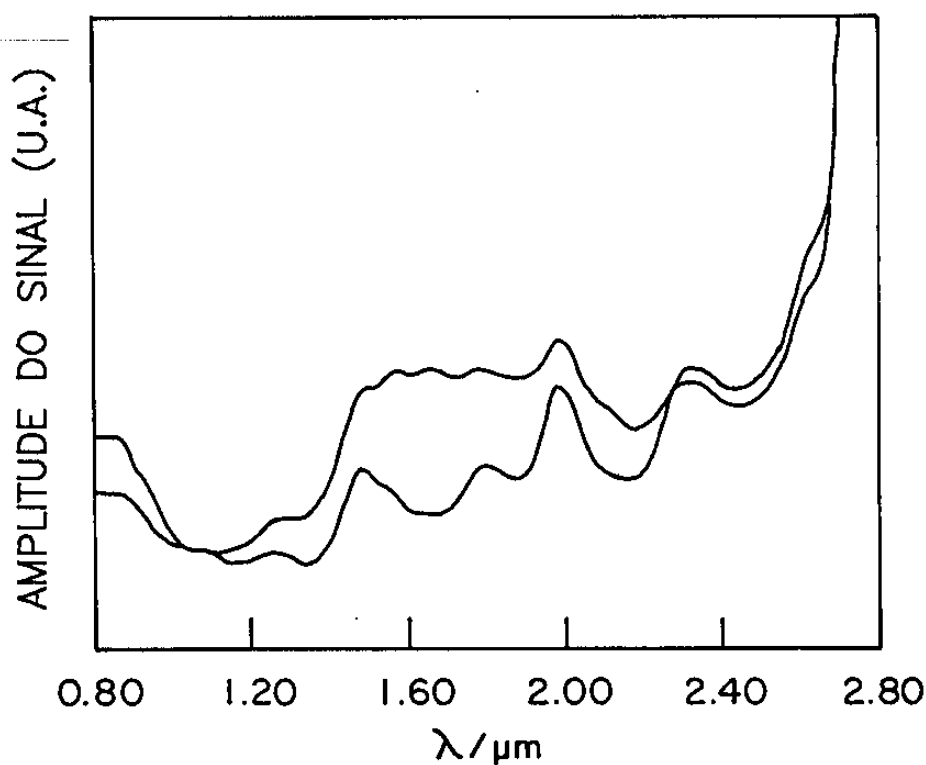
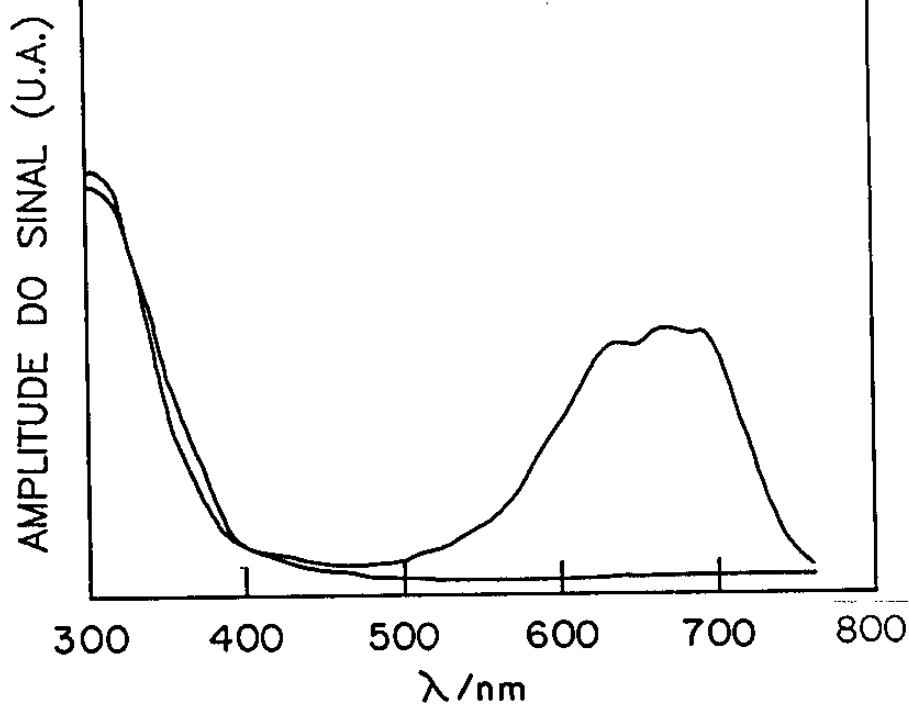


Figura 3.7: Espectros de Si - NPAC - Co<sup>2+</sup> : a) no visível b) no IV próximo. O espectro da base Si - NPAC também é mostrado na parte inferior de cada espectro.

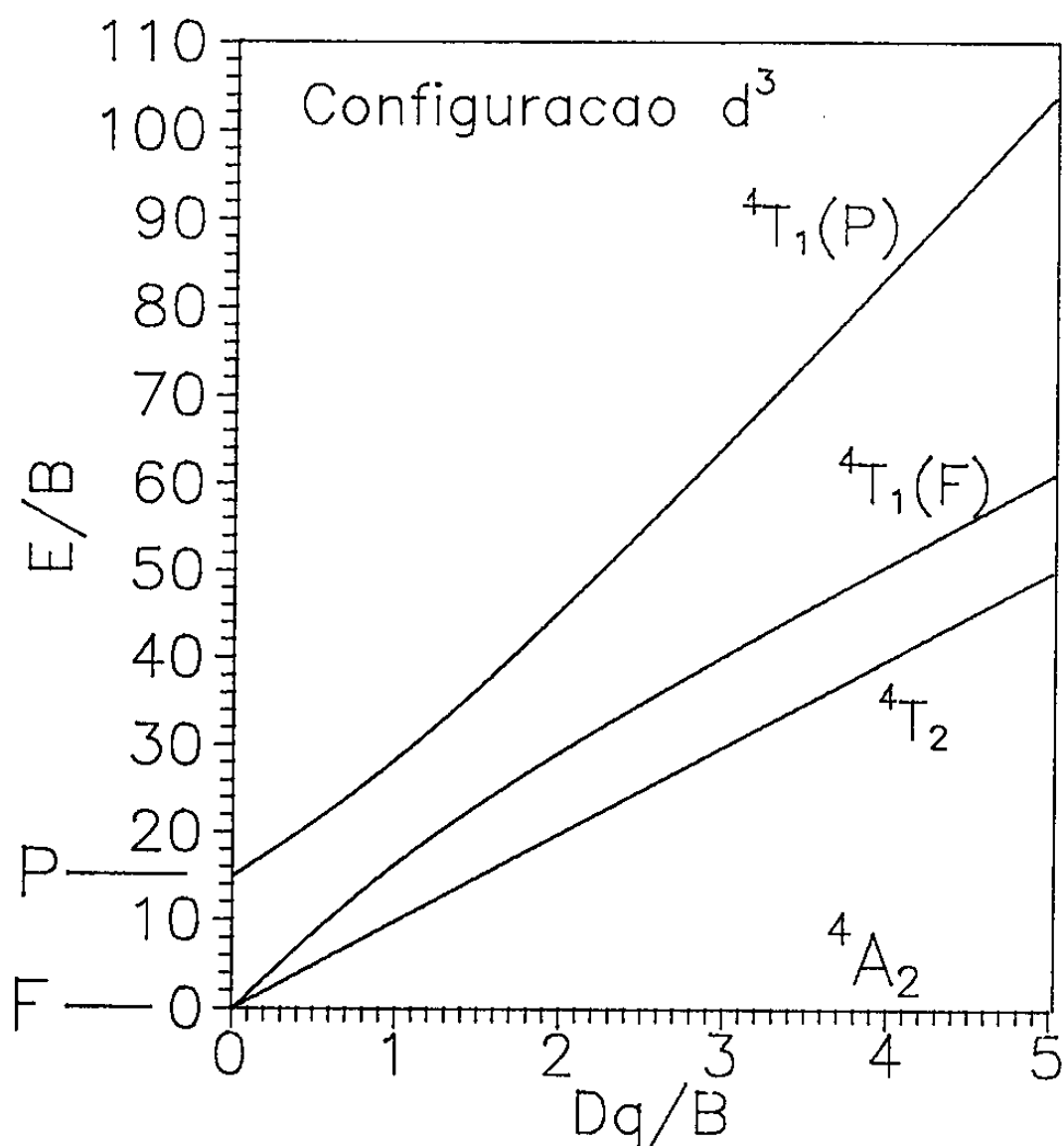


Figura 3.8: Diagrama de energia construído a partir das matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^3$ .

Nesta nova situação, encontramos um valor ótimo para  $B = 724\text{cm}^{-1}$ , obtendo-se assim  $E_1/B = 8,2$  e  $E_2/B = 20,9$ . O valor da razão  $Dq/B$  foi de  $0,47$  o que corresponde a  $Dq \sim 340\text{cm}^{-1}$ .

As transições previstas através dos diagramas de Tanabe e as bandas observadas experimentalmente são mostradas no quadro abaixo:

Transição	Previsto	Observado
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	$660\text{nm}$	$660\text{nm}$
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$	$1,68\mu\text{m}$	$1,69\mu\text{m}$
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(P)$	$2,94\mu\text{m}$	-

Como se vê do quadro, é prevista mais uma banda no IV em  $2,94\mu\text{m}$ , mas, devido as limitações de nossos instrumentos, não foi possível detectá-las.

### c) Níquel

O  $\text{Ni}^{2+}$  tem configuração  $d^8$  e os espectros tanto no visível quanto no IV próximo são apresentados na figura 3.9.

São três as bandas pertencentes ao Níquel:  $\lambda_1 = 1,56\mu$ ,  $\lambda_2 = 670\text{nm}$ , e  $\lambda_3 = 420\text{nm}$ , correspondendo às energias  $E_1 = 6250\text{cm}^{-1}$ ,  $E_2 = 14.925\text{cm}^{-1}$  e  $E_3 = 23.800\text{cm}^{-1}$ .

Para as atribuições das transições seguimos o mesmo procedimento tomado para o cobalto e usando um diagrama para configuração  $d^8$  em coordenação octaédrica não chegamos a bons valores. A coordenação mais provável seria a tetraédrica, o que, de fato, foi confirmada.

Tomando um valor de  $B = 1230\text{cm}^{-1}$ , teremos  $E_1/B = 5,08$ ,  $E_2/B = 12,1$  e  $E_3/B = 19,3$  que terão melhor concordância em  $Dq/B = 0,62$ , ou seja para  $Dq \sim$



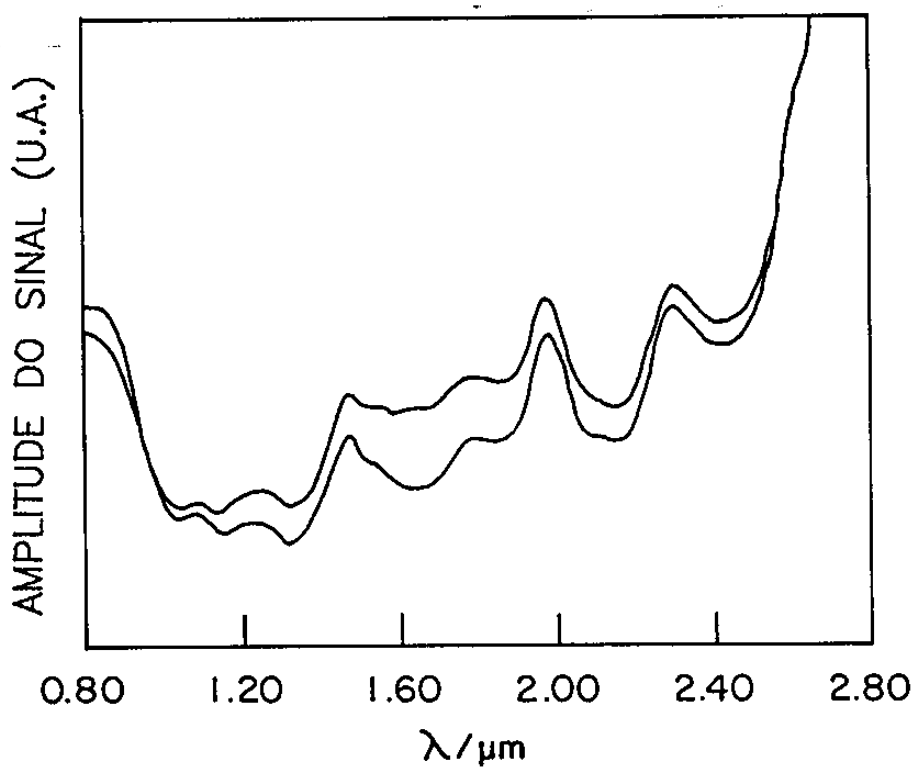
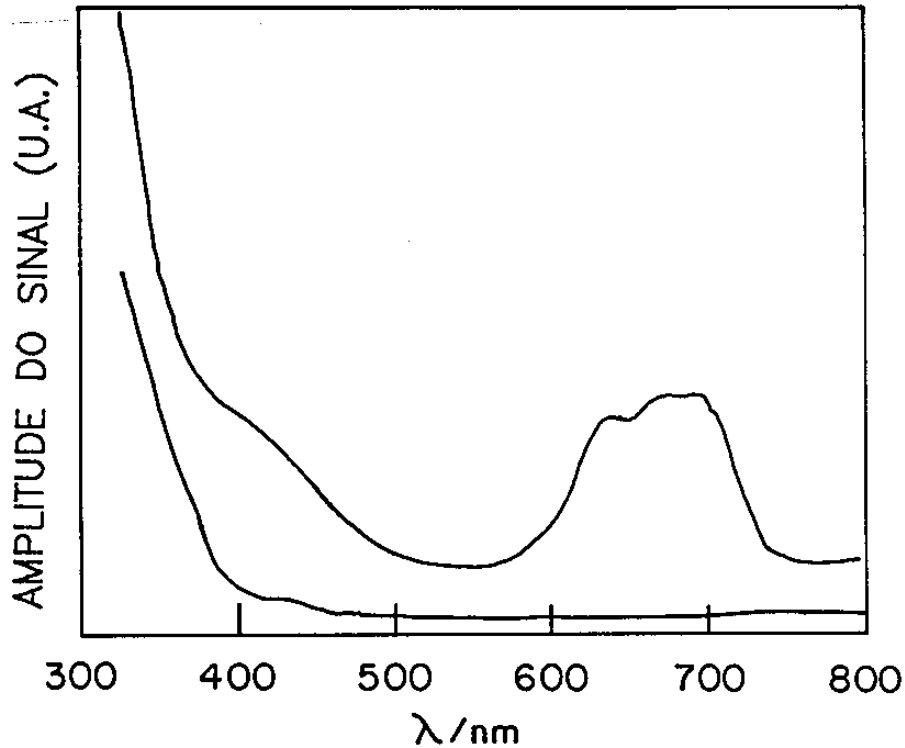


Figura 3.9: Espectro de Si – NPAC – Ni: a) no visível b) No IV. O espectro da base Si – NPAC também é mostrado na parte inferior de cada espectro.

$762\text{cm}^{-1}$ . As transições, assim como os valores previstos teoricamente são mostrados no quadro abaixo:

Transição	Previsto	Observado
${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$	$420\text{nm}$	$420\text{nm}$
${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$	$708\text{nm}$	$670\text{nm}$
${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$	$1,54\text{nm}$	$1,56\text{nm}$

### 3.2.1.2 DAC

Os espectros de absorção para a superfície modificada cujo ligante é o DAC e com os metais de transição  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  são mostrados nas figuras 3.10 à 3.12.

Como pode ser visto, os espectros desta base são bastante semelhantes aos da base NPAC, indicando que as vizinhanças do íon, em termos de intensidade do campo ligante e da simetria do ambiente, é pouco afetada. Contudo, não conseguimos detectar as bandas no infravermelho para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , fato este que atribuímos à baixa concentração do metal dopante.

## 3.2.2 Zeólitas

Os dois tipos de zeólitas com as quais trabalhamos foram o ferrissilicato e o cromossilicato que contém os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  respectivamente em posições estruturais.

### 3.2.2.1 Ferrissilicato

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  tem configuração  $d^5$  e o diagrama de níveis de energia [8] mostra que as bandas previstas no visível são todas proibidas em spin, ou seja, tem baixa

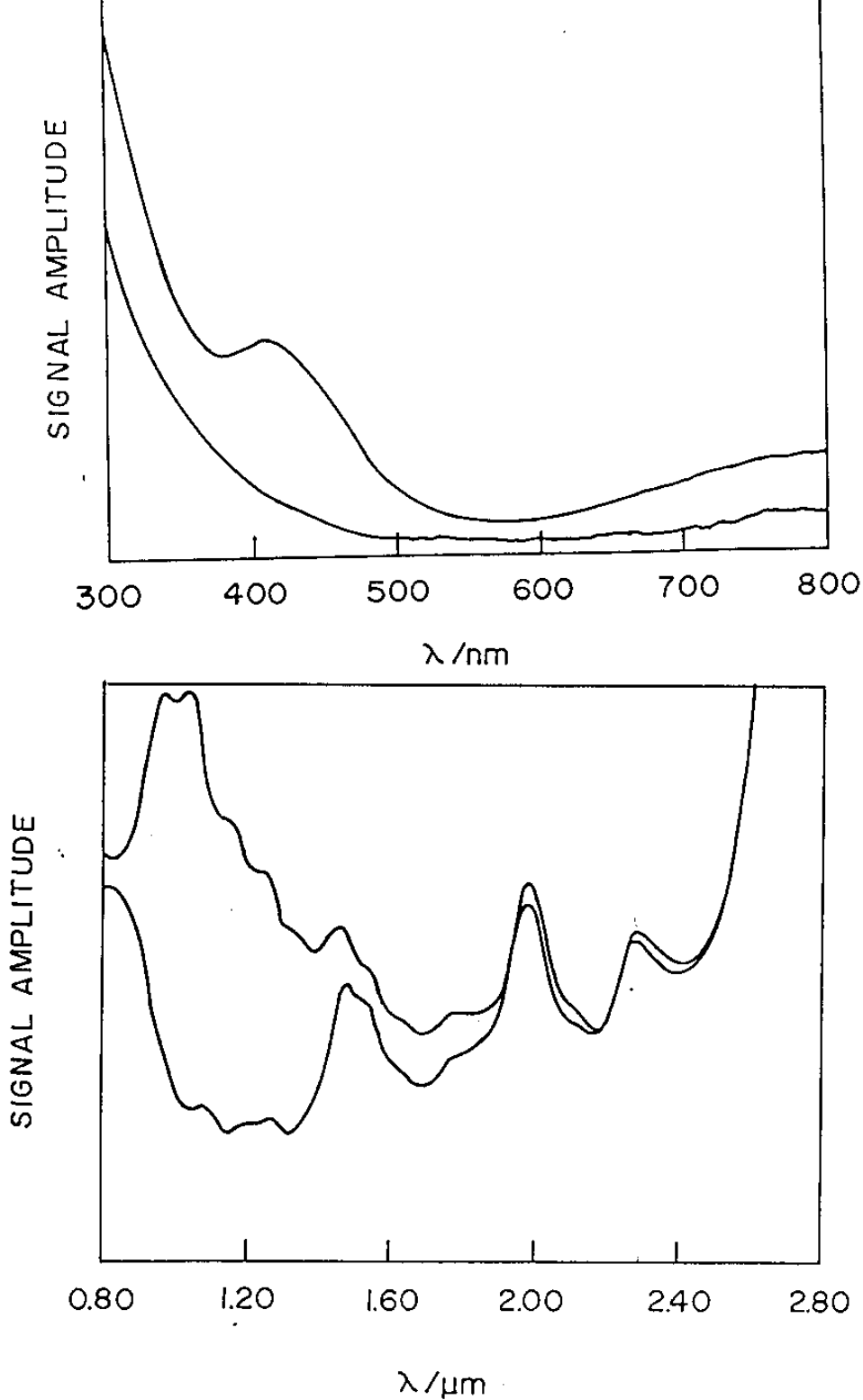


Figura 3.10: Espectro de absorção para o Si - DAC - Cu: a) na região do visível e b) no IV. O espectro da base Si - DAC também é mostrado na parte inferior de cada espectro.

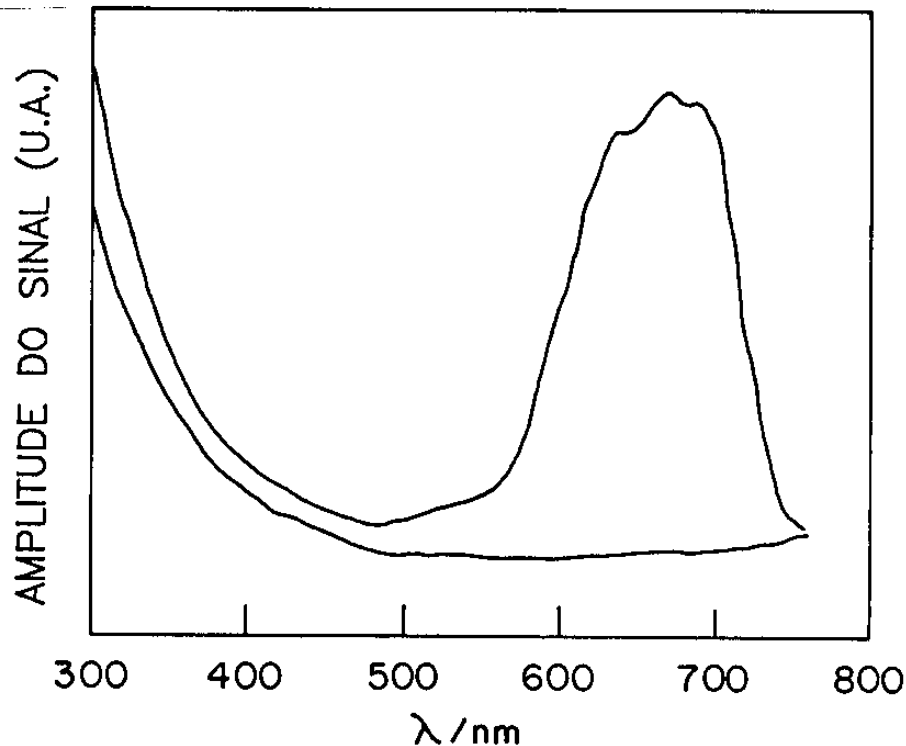


Figura 3.11: Espectro de absorção para o Si-DAC-Co na região do visível. O espectro da base Si-DAC também é mostrado na parte inferior.

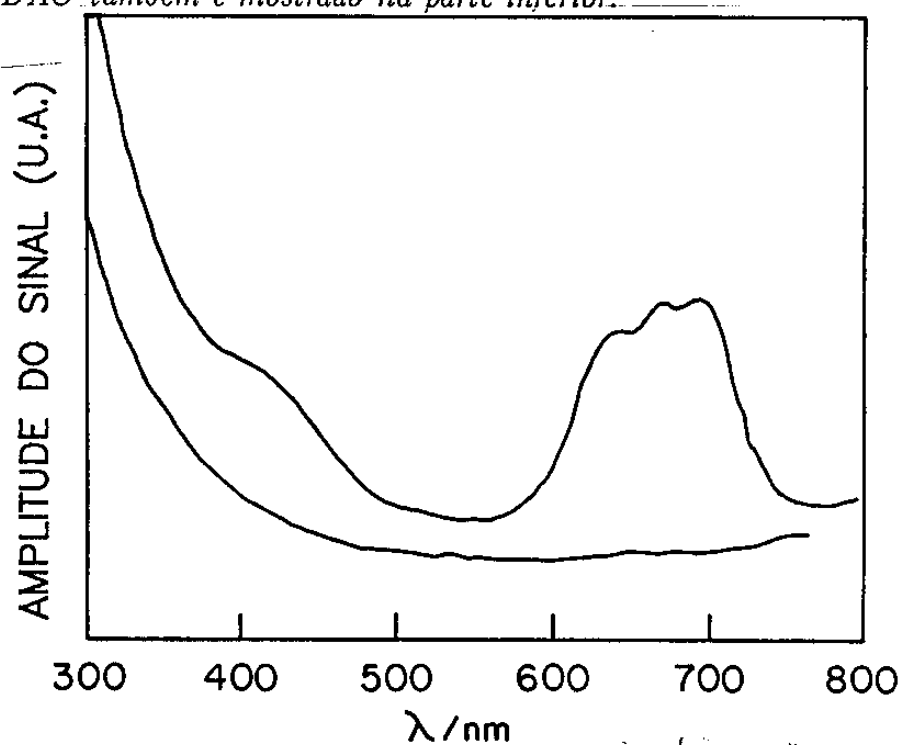


Figura 3.12: Espectro de absorção para o Si-DAC-Ni na região do visível. O espectro da base Si-DAC também é mostrado na parte inferior.

intensidade. Por esse motivo, não conseguimos detectar a presença dessas bandas no ferrissilicato.

### 3.2.2.2 Cromossilicato

O cromossilicato é uma amostra em pó e tem cor verde clara. A amostra que estudamos tem razão  $SiO_2/Cr_2O_3 = 30$ .

O espectro fotoacústico de absorção (figura 3.13a) consiste em duas bandas no visível, uma delas centrada em  $640nm$  e outra em  $440nm$ , com energias  $E_1 = 15625cm^{-1}$  e  $E_2 = 22730cm^{-1}$  respectivamente. O íon de  $Cr^{3+}$  tem configuração  $3d^3$  e, portanto, para as atribuições das transições usamos as matrizes de Tanabe - Sugano para configuração  $3d^3$  em simetria  $O_h$ . O melhor valor de  $B$  encontrado foi de  $B = 738cm^{-1}$  que nos leva a  $E_1/B = 21,2$  e  $E_2/B = 30,8$  com  $Dq/B = 22,12$  ou seja  $Dq = 1564cm^{-1}$ .

As atribuições das transições, com os valores previstos pela teoria e os experimentais, são dados no quadro abaixo:

Transição	Previsto	Observado
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{2g}$	$639nm$	$640nm$
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	$440nm$	$440nm$
${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	$283nm$	-

Como se pode observar, não conseguimos, por limitações de nossos aparelhos, detectar a banda prevista em  $283nm$ .

No decorrer do estudo, esta amostra foi calcinada a diversas temperaturas, sob fluxo de oxigênio. À temperatura de  $570^\circ C$  a coloração da amostra passou de um verde claro para um amarelo ligeiramente esverdeado.

O espectro de absorção desta amostra (figura 3.13b) mostra que aquelas bandas

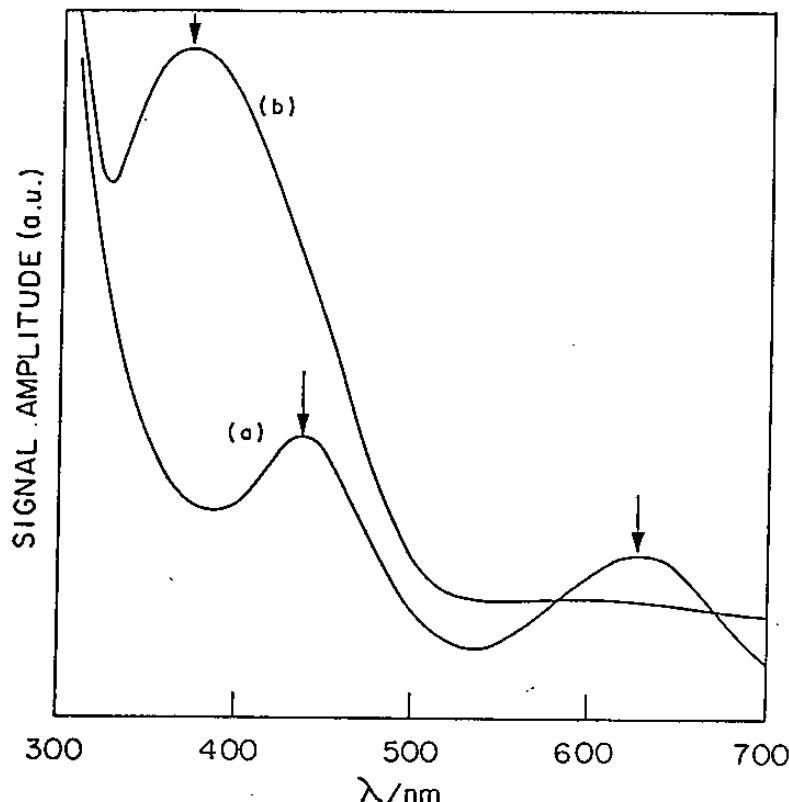


Figura 3.13: Espectro do cromossilicato: a) amostra fresca e b) amostra calcinada sob fluxo de oxigênio a 570°C. O espectro da amostra fresca está ampliado 10 vezes.

de  $Cr^{3+}$ , centrada em 440nm e 640nm, são mascaradas por uma banda intensa centrada em 370nm. Para se ter uma idéia da intensidade desta banda, basta dizer que o espectro da amostra não calcinada (figura 3.13a) está ampliada de 10 vezes. Esta absorção forte indica que não se trata de transição  $d-d$ , pois, pela regra de Laporte, as regras de seleção para transições permitidas, em modelo *estático*, tem  $\Delta l = \pm 1$ . Esta regra é relaxada, quando se considera a vibração molecular (8), permitindo que ocorra tais transições, mas com intensidade limitada (com coeficiente de extinção molar  $< 200$ ) (7). Estas bandas fortes são atribuídas ao mecanismo denominado de *transferência de carga* que ocorrem em região espectral de alta energia ( $> 20000cm^{-1}$ ), e estão associados aos sistemas  $d^0$  e  $d^{10}$ . Para o nosso caso, esta banda é devida ao  $Cr^{6+}$ , que tem configuração  $d^0$ , e que surgiu da oxidação de  $Cr^{3+}$  no processo de calcinação. De fato esta atribuição foi confirmada por análise química.

### 3.3 Medidas de tempo de relaxação

As medidas de tempo de relaxação foram feitas para o cromossilicato, tanto na amostra fresca, quanto na amostra calcinada. Foi feito uma varredura de frequências, na faixa de 40 a 100Hz, e fixamos o comprimento de onda nos picos de absorção de  $Cr^{3+}$  e do  $Cr^{6+}$  (para amostra calcinada), isto é em 440, 640 e 380nm.

A dependência do sinal fotoacústico com a frequência está mostrada na figura 3.14, onde temos o gráfico das amostras não calcinadas (a) e calcinadas (b) para o pico de absorção de 440nm. Todos os resultados em outros picos de absorção de ambas as amostras, apresentaram o mesmo comportamento, isto é, que a variação do sinal com a frequência é da forma  $S \propto f^{-1}$ .

Para as condições experimentais envolvidas nas medidas, isto é, iluminação frontal, suporte porta-amostra de alumínio ( $b = \frac{k_y \sigma_y}{k_x \sigma_x} \gg 1$ : veja equação 1.3), regime termicamente grosso, a dependência do sinal ser proporcional a  $f^{-1}$ , nos leva à conclusão de que o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico é o da *expansão térmica* [13].

Para se obter os valores desejados, fazemos um ajuste de curvas, a partir da fase do sinal fotoacústico. A expressão da fase para o caso onde o mecanismo de expansão térmica predomina, é dado por:

$$\phi = - \left( \frac{\pi}{2} + \arctan(w\tau) + \arctan \left[ \frac{1}{(2w\tau_\beta)^{1/2} - 1} \right] \right) \quad (3.8)$$

onde  $\tau$  (tempo de relaxação) e  $\tau_\beta$  são as grandezas que desejamos obter. Para o ajuste utilizamos uma rotina que se baseia no método de mínimos quadrados e está disponível na biblioteca de programas IMSL sob o nome de ZXSSQ. Uma ilustração desse ajuste é mostrado na figura 3.15, para as amostras não calcinadas e calcinadas em  $\lambda = 440nm$ .

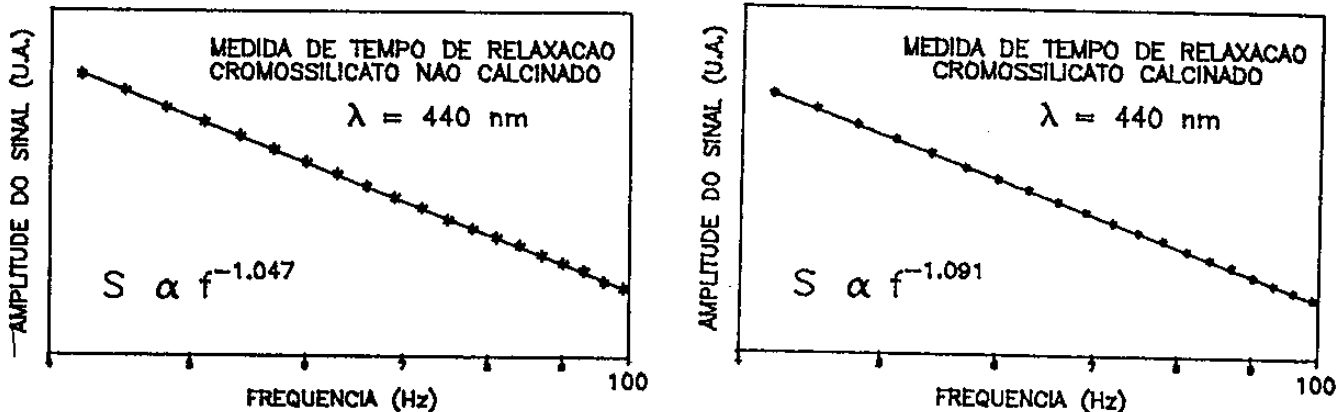


Figura 3.14: Gráfico  $\log \times \log$  do sinal  $\times$  frequência, em 440nm para: a) amostra fresca e b) amostra calcinada.

Os pontos representam os dados experimentais e a curva cheia é o resultado do ajuste.

Os resultados de 4 medidas são mostrados nas tabelas abaixo:

	$\tau(ms)$		
comprimento de onda (nm)	380	440	640
calcina	$226 \pm 0,09$	$2,29 \pm 0,08$	$2,0 \pm 0,1$
não calcina	-	$2,7 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,1$

	$\tau_{\beta}(ms)$		
comprimento de onda (nm)	380	440	640
calcina	$0,48 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,002$
não calcina	-	$0,45 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,04$



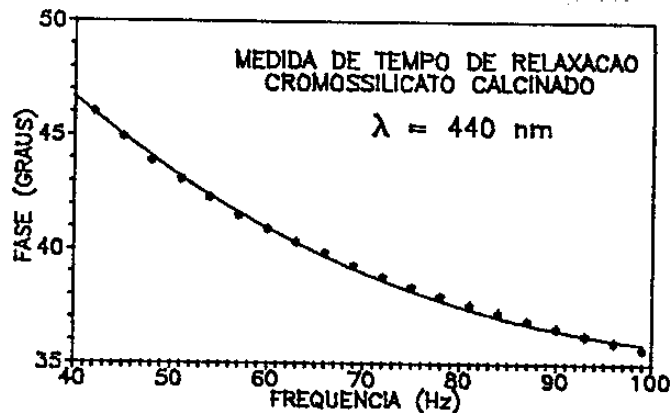
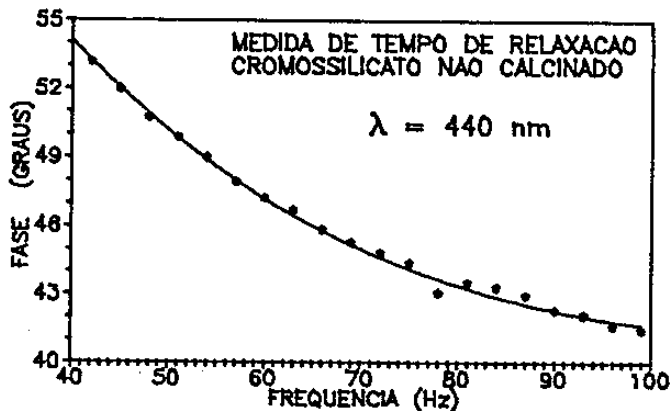


Figura 3.15: Gráfico da fase do sinal  $\times$  frequência para a) cromossilicato não calcinado e b) cromossilicato calcinado. Os pontos representam os dados experimentais e a curva o ajuste.

Da tabela acima nota-se que o tempo de relaxação tem ordem de grandeza de mili segundos e tem valores muito próximos um do outro, pois se trata de tempos *médios*. Mas apesar dessa proximidade podemos afirmar que se trata de tempos diferentes, uma vez que, como veremos na próxima secção, podemos fazer a distinção dos centros de absorvedores -  $Cr^{3+}$  e  $Cr^{6+}$  - através da separação do espectro na fase do sinal fotoacústico.

O valor de  $\tau_\beta$  está relacionada tanto com a difusividade térmica  $\alpha$ , quanto com o coeficiente de absorção óptica  $\beta$ . Uma vez determinado  $\alpha$ , pode-se chegar, com este método ao valor de  $\beta$ .

### 3.4 Separação do Espectro na Fase do Sinal Fotoacústico

O espectro fotoacústico de absorção do cromossilicato calcinado a  $570^{\circ}\text{C}$  (figura 3.13b) mostrou a presença do íon  $\text{Cr}^{6+}$  através da forte banda em  $380\text{nm}$ . Devido a esta absorção, as demais bandas do  $\text{Cr}^{3+}$  foram mascaradas, de modo que ficamos impossibilitados de constatar a contribuição deste íon no sinal fotoacústico. Este método de separação de espectro nos permite visualizar a contribuição de cada centro absorvedor para o sinal, desde que cada sinal constituinte tenha fase diferente. Mas fases diferentes, cujos centros absorvedores estão distribuídos homogeneamente, são indicativos de tempos de relaxação diferentes. É este o nosso caso, como foi comprovado na secção anterior.

A figura 3.16 nos mostra a projeção do sinal fotoacústico para diversos ângulos  $\theta$  e comprimento de onda, seguindo os procedimentos na secção 2.1.3. Como se pode ver, a banda de  $380\text{nm}$  é anulada para  $\theta = -20^{\circ}$  e aí se pode notar a presença da banda do  $\text{Cr}^{3+}$  em  $440\text{nm}$ . Por problemas de escala a banda em  $640\text{nm}$  não é observada. A  $90^{\circ}$  desse ângulo, isto é,  $\theta = 70^{\circ}$  a banda em  $380\text{nm}$  é máxima. Isto pode ser melhor visualizado na figura 3.17a. Por outro lado, para um ângulo de  $-30^{\circ}$  (ou  $150^{\circ}$ ) é a banda de  $440\text{nm}$  que é anulada. Seu máximo deve ocorrer a  $60^{\circ}$ , de modo que podemos chegar à conclusão de que a contribuição do  $\text{Cr}^{6+}$  para o sinal tem a fase igual a  $70^{\circ}$  enquanto que a banda em  $440\text{nm}$  do  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta a fase igual a  $60^{\circ}$ . Esta situação está sugerida na figura 3.17b.

### 3.5 Medidas de Difusividade Térmica

Novamente empregamos o cromossilicato (calcinado e não calcinado) como amostra, mas o método aqui descrito pode ser usado para qualquer amostra em pó.

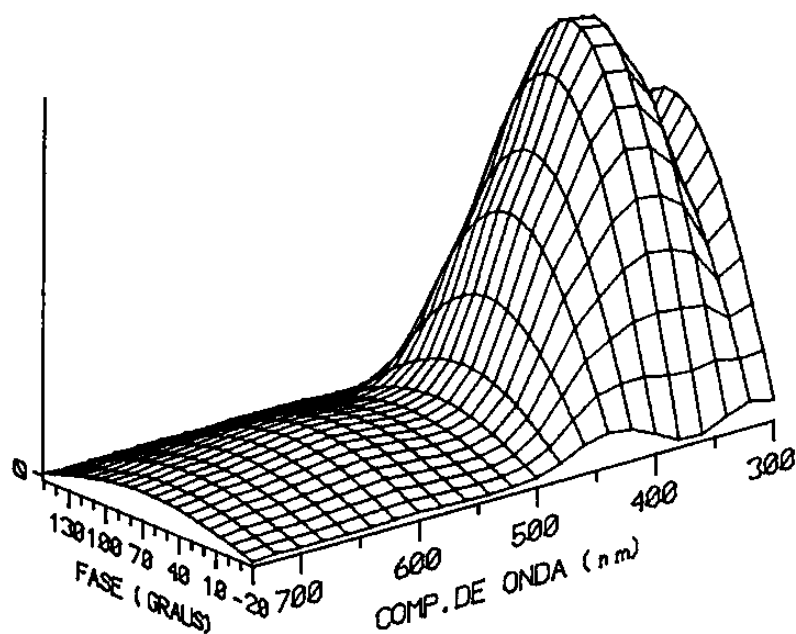
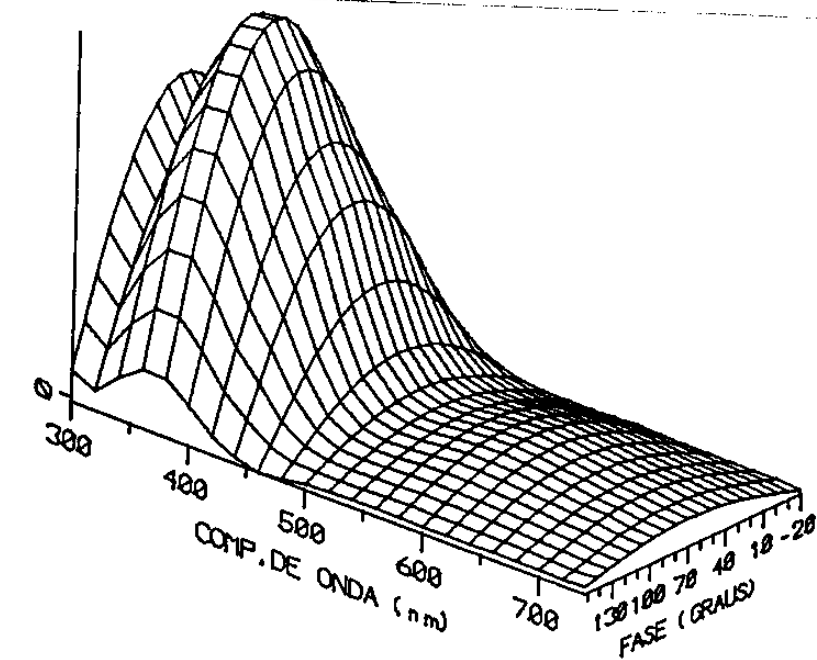


Figura 3.16: *Projeção do sinal fotoacústico para diversos ângulos  $\theta$ . A banda em 380nm é anulada em  $-20^\circ$  e a de 440nm em  $150^\circ$ .*

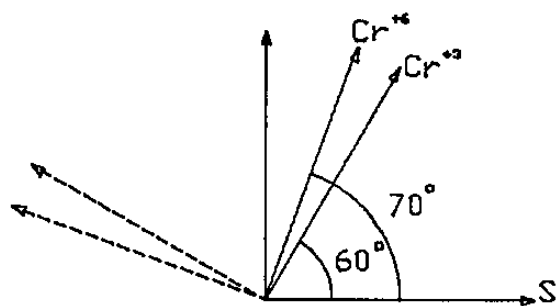
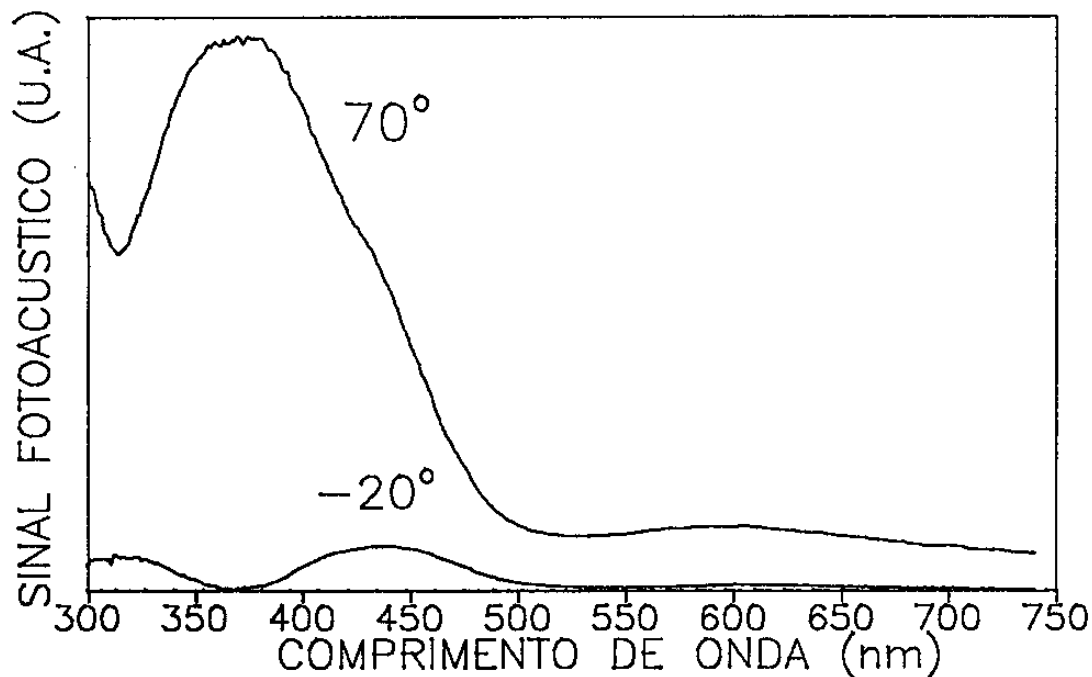


Figura 3.17: a) Projeção do sinal fotoacústico para ângulos  $70^\circ$  e  $-20^\circ$ . b) Diagrama de fasores para as contribuições dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  para o sinal fotoacústico.

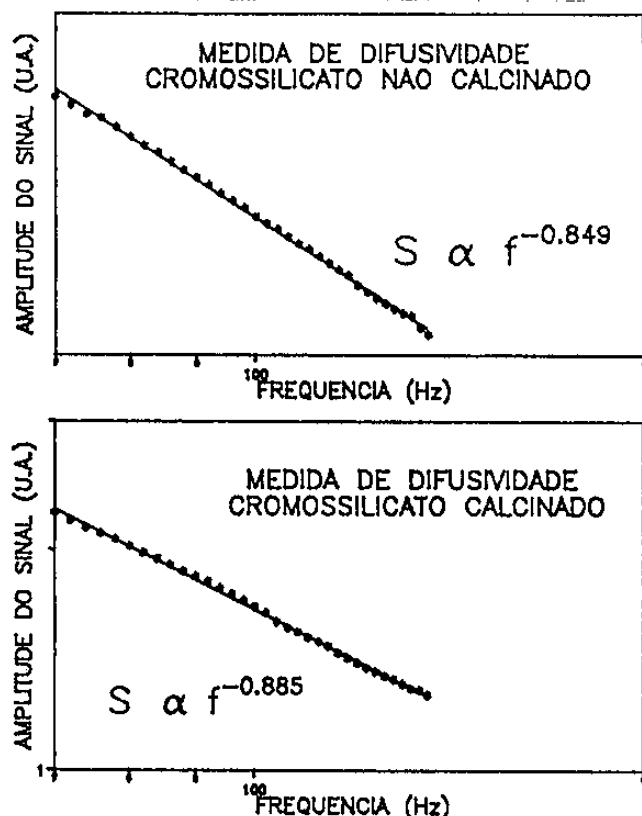


Figura 3.18: Gráfico  $\log \times \log$  do sinal  $\times$  frequência para: a) cromossilicato não calcinado b) cromossilicato calcinado.

A varredura de frequência foi feita na faixa de  $70 - 140\text{ Hz}$ , com iluminação traseira, segundo o procedimento descrito na secção 2.1.4. Conforme mostra a figura 3.18 a dependência do sinal com a frequência é do tipo  $S \propto f^{-1}$ .

Para amostras cujo comportamento da frequência, para iluminação traseira, é  $S \propto f^{-1}$  e cuja fase não se mantém constante, o mecanismo dominante é o da flexão termoelástica [14].

A expressão da fase traseira é:

$$\phi = \frac{\pi}{2} + \arctan \left[ \frac{1}{z - 1} \right]$$

onde:

$$z = l_s \left( \frac{\pi f}{\alpha} \right)^{1/2}$$

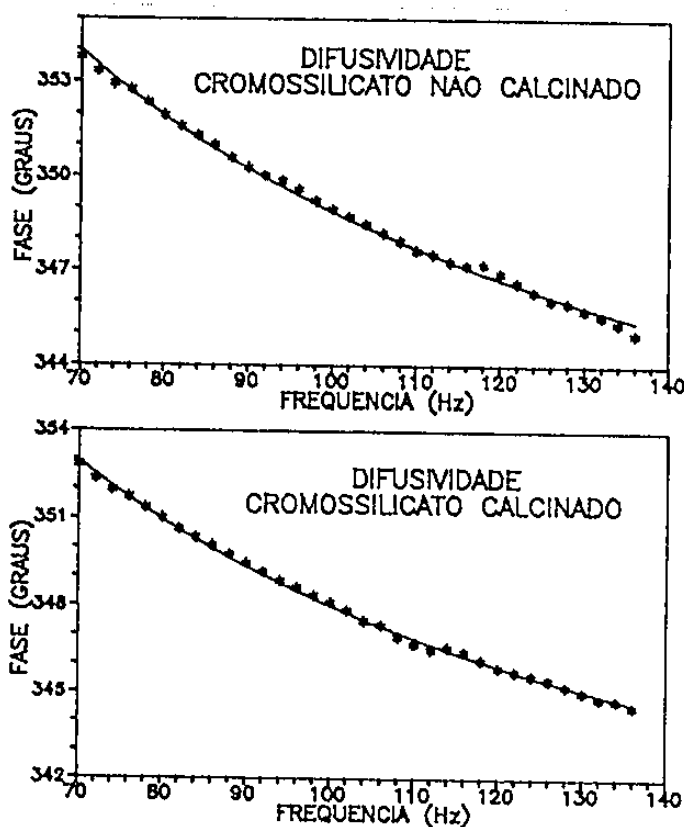


Figura 3.19: Gráfico da fase  $\times$  frequência para: a) cromossilicato não calcinado e b) cromossilicato calcinado. A curva cheia representa o resultado do ajuste e os pontos os dados experimentais.

Os dados experimentais da fase do sinal fotoacústico foram tratados com as mesmas rotinas de ajuste de curvas descritas na secção 3.3 e estão mostrados na figura 3.19.

O ajuste de 4 conjuntos de medidas nos levaram aos seguintes resultados.

- Amostra não calcinada,  $\alpha = (0,041 \pm 0,002) \text{ cm}^2/\text{s}$
- Amostra calcinada,  $\alpha = (0,038 \pm 0,002) \text{ cm}^2/\text{s}$

Apesar dos resultados apresentarem valores distintos com desvios baixos, cabe aqui algumas observações restritivas.

Em primeiro lugar, o modelo teórico da flexão termoelástica se aplica apenas

para amostras sólidas. Em nosso caso, temos uma amostra em pó confinada entre duas folhas de alumínio. Neste caso pensamos no *conjunto* desenvolvendo este movimento de flexão; mas é claro que a aplicação rigorosa do modelo teórico não caberia aqui. Em segundo lugar, e isto é o principal, como a amostra é em pó, existe o ar preenchendo os espaços entre os grãos, de modo que ele irá contribuir para a difusividade medida. Não nos preocupamos com a compactação, uma vez que nos experimentos foram tomadas todas as precauções para mantê-la constante. Os resultados mostram um desvio baixo, indicando uma boa reprodutibilidade. Assim, devido a todas essas ponderações, os resultados não devem ser tomados como absolutos, mas sim como um *indicativo*, ou pelo menos, como uma ordem de grandeza da difusividade térmica para o material em observação.

# Bibliografia

- [1] H. L. Schlafer, G. Gliemann: *Basic Principles of Ligand Fields Theory* , 1969, Wiley-Interscience, London.
- [2] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Field*, 1966, Wiley-Interscience, London
- [3] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Fied Theory*, 1962, Mcgraw Hill, New York.
- [4] D. Sutton, *Eletronic Spectra of Transition Metal Complexes*, 1968, McGraw Hill, New York.
- [5] T. Bates, *Ligand Field Theory and Absorption of transition metal ions in Glasses* in *Modern Aspects of Vitreous State* , editado por J. D. Mackenzie, 1962, Butleworths, London.
- [6] D. S. McClure, *Eletronic Spectra of Molecules and ions in Crystals*, in *Solid State Physics*, vol 9, 1959, Academic Press, New York.
- [7] G. Burns, *Introduction to group Theory and Applications* , 1977, Academic Press, New York.
- [8] Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Jap. ,1954, 9, 753.
- [9] C. R. Bamford, Phys. Chem. Glasses, 1962, 3, 189.
- [10] Y. Ohishi, S. Mitachi, T. Kanamori, T. Manabe, Phys. Chem. Glasses, 1983, 24, 135.



- [11] A. Duran, J. M. F. Navarro, Phys. Chem. Glasses, 1985, **26**, 126.
- [12] P. W. Frances, S. F. Carter, Phys. Chem. Glasses, **27**, 33.
- [13] T. Abritta, N. Cella, H. Vargas, Chem. Phys. Lett. , 1989, **161**, 12.
- [14] N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. , 1987, **61**, 3025.

# Capítulo 4

## Estudo do Ferrissilicato e do Cromossilicato através da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Neste capítulo utilizaremos a RPE para o estudo das zeólitas, em particular do ferrissilicato e do cromossilicato. Na primeira parte, investigaremos o papel da hidratação e da desidratação na modificação da estrutura do ferrissilicato. Na segunda parte, faremos uma análise do espectro de pó para o cromossilicato a partir da qual podemos estudar detalhadamente a estrutura da amostra.

### 4.1 Ferrissilicato: Efeitos da Hidratação

Uma das propriedades mais interessantes das zeólitas é que elas podem absorver uma quantidade de água equivalente ao seu próprio peso [1]. Diante desse fato, a questão que imediatamente se coloca é saber se há modificações estruturais relacionadas com o

processo de hidratação ou desidratação. Em diversos trabalhos [2]-[6] foi considerado que a água estava envolvida nos mecanismos de migração do íon  $Fe^{3+}$  das posições substitucionais para os canais da zeólita. É esta questão que nos propomos abordar nesta secção.

As medidas de RPE foram feitas tanto em temperatura ambiente quanto à 120K, onde usamos o nitrogênio líquido como elemento refrigerador. As amostras foram calcinadas a 683K com objetivo de desidratá-las, após a qual foram ampoladas a vácuo para evitar a mistura com a umidade do ar. Os espectros destas amostras calcinadas foram registrados em temperatura ambiente.

A figura 4.1 mostra os espectros RPE do ferrissilicato para uma amostra fresca (recém preparada), uma exposta ao ar e outra desidratada, tanto em temperatura ambiente quanto a 120K.

Para a identificação das linhas dos espectros RPE, devemos fazer, como é usual, uma previsão teórica dos resultados a serem obtidos. O Hamiltoniano de spin do sistema é dado pela equação [7]-[11].

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{S}{3}(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo é a interação Zeeman entre o campo magnético e o spin, enquanto que os demais representam a distorção do campo cristalino, onde  $D$  e  $E$  são as distorções axial e rômica respectivamente. Se  $D$  e  $E$  forem desprezíveis esperamos ressonâncias com valor de  $g$  próximo a 2. Caso isto não aconteça, e se a distorção do campo cristalino é comparável ao termo Zeeman, a diagonalização do Hamiltoniano nos leva a um diagrama de níveis de energia constituído de 3 dubletos, uma vez que a multiplicidade  $2S+1$  do estado fundamental é 6. Dessa diagonalização se obtém os valores de  $g$ , assim como os espaçamentos dos níveis de energia para os três dubletos em função da razão  $D/E$ . Para o presente caso, o fator  $g$  é anisotrópico e deste cálculo se obtém  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ . A

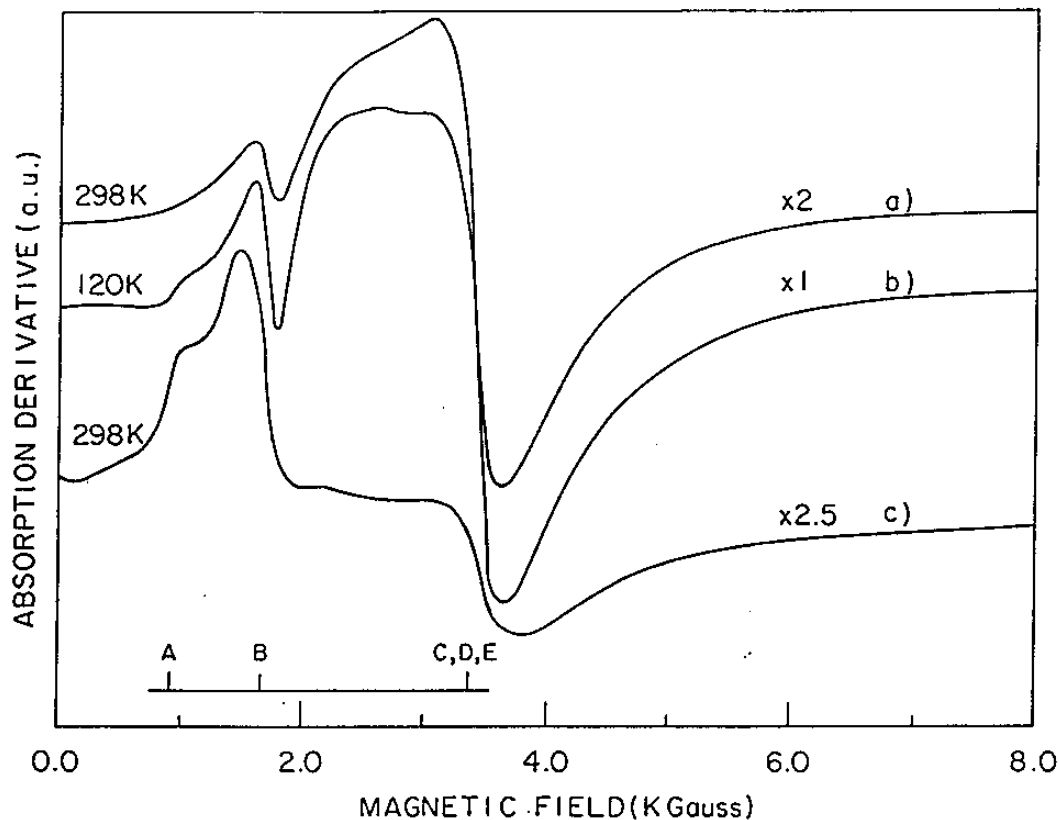


Figura 4.1: *Espectro RPE do ferrissilicato: a) amostra fresca em 298K, b) exposta ao ar a 120K e c) desidratada a 298K. A, B, C, D e E são as linhas dos sítios de  $Fe^{3+}$ .*

Tabela 4.1:

	valor de $g$ ( $\pm 0,1$ )		largura de linha ( $\pm 50 Gauss$ )	
	298K	120K	298K	120K
A	7,6	7,6	300	—
B	4,3	4,3	400	300
C	1,9	1,9	350	350
D	2,0	2,0	500	500
E	2,1	2,1	$1300 \pm 100$	$1090 \pm 100$

figura 4.2 mostra as previsões teóricas dos valores de  $g$  para o íon  $Fe^{3+}$ .

Para a identificação das linhas experimentais, fizemos um ajuste de curvas com os espectros mostrados nas figuras 4.1a e 4.1b. Para este ajuste fizemos uma hipótese inicial de que 5 sítios de  $Fe^{3+}$  (denominados de  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  e  $E$ ) seriam responsáveis pelo espectro observado. Cada uma destas contribuições foi ajustada com uma função cuja forma de linha era a de derivada de uma Lorentziana. A concentração relativa de cada sítio foi assumida como proporcional a  $A(\Delta H)^2$ , onde  $A$  e  $\Delta H$  são amplitude e a largura de linha obtidas a partir do ajuste.

A tabela 4.1 mostra os resultados deste ajuste.

Os valores de  $g$  da tabela 4.1, para as linhas  $A$ ,  $B$  e  $C$  (cujos valores são 7.6, 4.3 e 1.9, respectivamente), têm boa concordância com previsão teórica mostrada no dubleto inferior da figura 4.2 para a razão  $\frac{D}{E} = 1.3$ . Da tabela 4.1 também podemos ver que o valor de  $\Delta H$  para cada uma destas linhas é pouco sensível às variações de temperatura, indicando que se tratam de sítios não interagentes. Podemos concluir então que  $A$ ,  $B$  e  $C$  correspondem a um sítio substitucional, isto é, um sítio onde o íon de  $Fe^{3+}$  substitui o  $Si^{4+}$  na estrutura da zeólita. Esta substituição provoca uma distorção local cuja razão  $D/E$  é aquela acima apontada.

Ainda com referência a tabela 4.1, notamos que para o sítio  $D$  o valor de  $\Delta H$  não

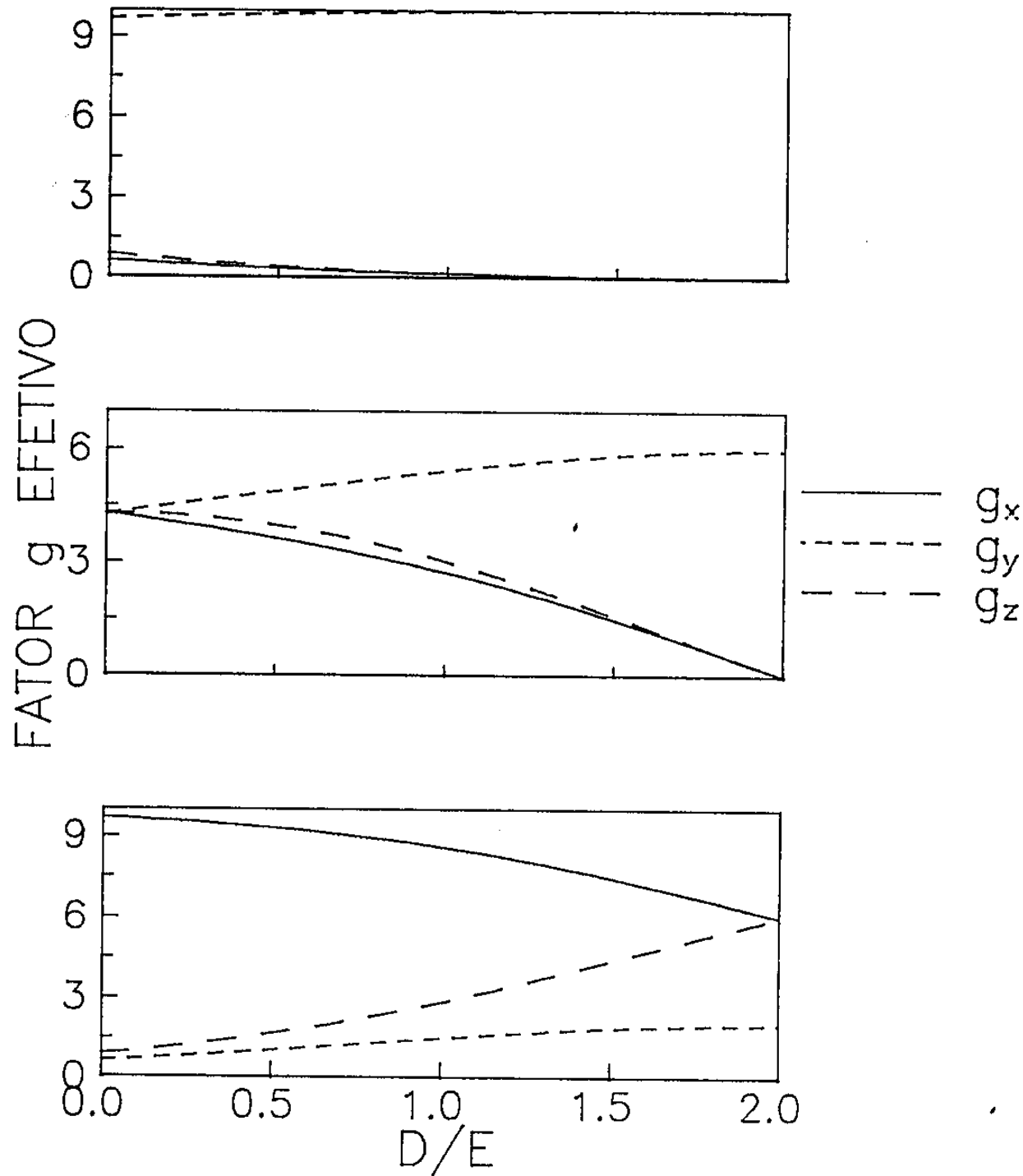


Figura 4.2: Previsão teórica dos valores de  $g$  para o íon de  $Fe^{3+}$  (extraído da referência 12).

muda com a variação de temperatura, o que novamente indica um sítio não interagente. Mais ainda: sua largura de linha tem a mesma magnitude que as três linhas precedentes e tudo isso aponta na direção de que todos eles são sítios de mesma natureza, ou seja, de que  $D$  também é um sítio substitucional. Contudo, esta linha é isotrópica com  $g \sim 2.0$  e a previsão da figura 4.2 não mostra nenhuma possibilidade da existência de um sítio de estrutura com estas características. Para melhor elucidar esta questão, submetemos a amostra a um processo de hidratação e o resultado é mostrado na figura 4.3. Para o registro desses espectros seguimos o seguinte procedimento: a amostra foi desidratada a 683K e imediatamente ampolada a vácuo. Em  $t = 0$  foi quebrado o lacre e registrado o espectro. Esperamos 32 minutos com a amostra exposta ao ar (mas dentro do tubo porta-amostra) para registrar o segundo espectro e assim sucessivamente, até completar 14 horas.

Estas curvas também foram ajustadas da mesma forma que as anteriores. Na tabela 4.2 estão listados os valores de  $g$  e da intensidade  $I = A(\Delta H)^2$  obtidos a partir do ajuste (o erro estimado de  $g$  é  $\pm 0,1$ ).

Existem dois prováveis mecanismos responsáveis pelas mudanças nos espectros RPE durante a exposição da amostra à atmosfera. Um deles é a migração dos íons de  $Fe^{3+}$  das posições substitucionais para outra intersticial de maior simetria ou posições de agregados de óxidos. Outro mecanismo é que a água de algum modo se aloja nas vizinhanças das posições substitucionais e intersticiais, mas nenhuma migração de ferro ocorre. Para esclarecer esta questão submetemos a amostra a um ciclo de desidratação/ hidratação/ desidratação e o espectro RPE está na figura 4.4. O processo de hidratação neste caso foi acelerado submetendo a amostra a um fluxo de argônio saturado em água por 2 horas.

Como podemos ver nesta figura, os espectros 4.4a e 4.4c são idênticos, mostrando que houve restauração do espectro original com a retirada da água. Isto não ocorreria caso houvesse migração, pois a energia térmica da recalcinação não é suficiente para a recondução do  $Fe^{3+}$  para as posições estruturais. Por outro lado nossas amostras foram

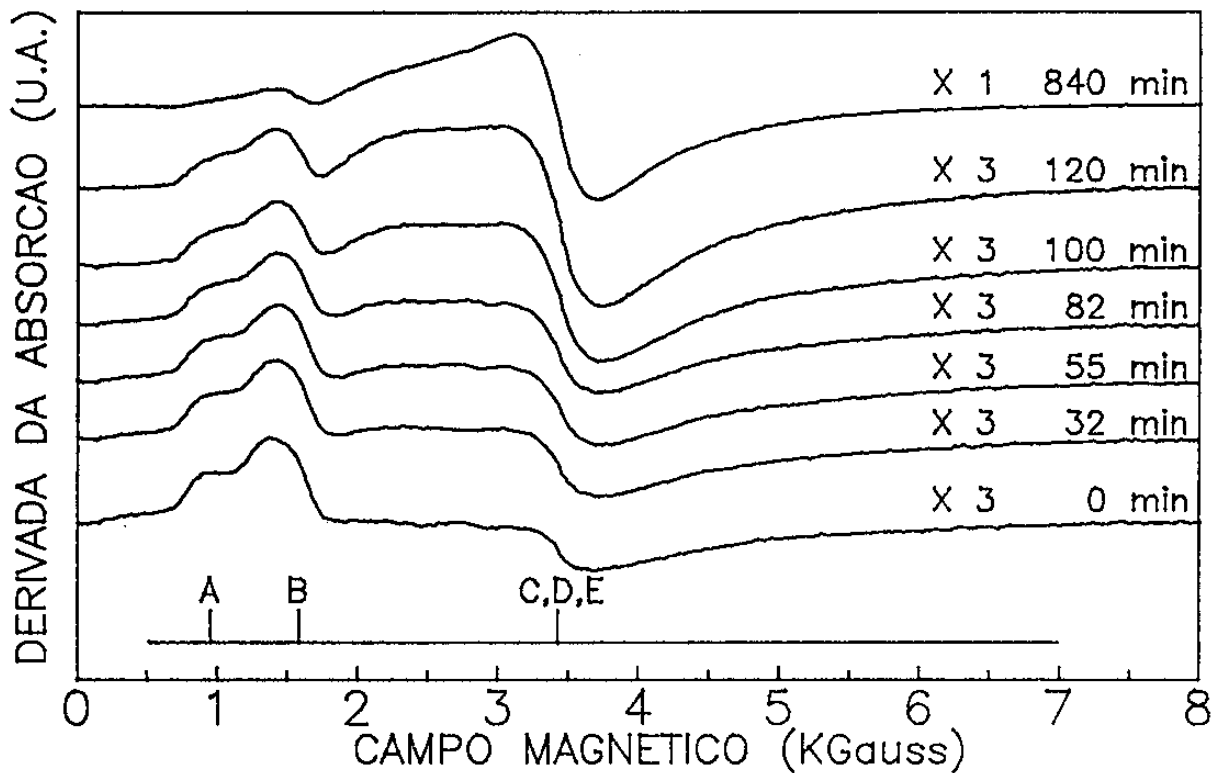


Figura 4.3: *Espectros RPE do ferrissilicato X tempo de exposição à umidade do ar.*



Tabela 4.2:

	A		B	
t(min)	<i>g</i>	I(u.a.)	<i>g</i>	I(u.a.)
000	7,2	0,19	4,3	7,94
32	7,3	0,07	4,3	6,67
55	7,2	0,07	4,2	6,03
82	7,2	0,05	4,3	4,60
100	7,1	0,05	4,3	3,52
120	7,0	0,04	4,5	2,11
840	—	—	4,23	0,98

	C		D		E	
t(min)	<i>g</i>	I(u.a.)	<i>g</i>	I(u.a.)	<i>g</i>	I(u.a.)
0	2,0	0,22	2,1	1,97	2,2	18,97
32	2,0	0,83	2,0	1,87	2,2	24,25
55	1,8	0,35	2,0	2,33	2,2	30,45
82	2,0	0,99	1,9	2,71	2,1	37,78
100	2,0	0,26	2,0	7,86	2,3	33,17
120	2,0	0,05	2,0	7,32	2,2	51,24
840	—	—	2,0	12,8	2,1	76,36

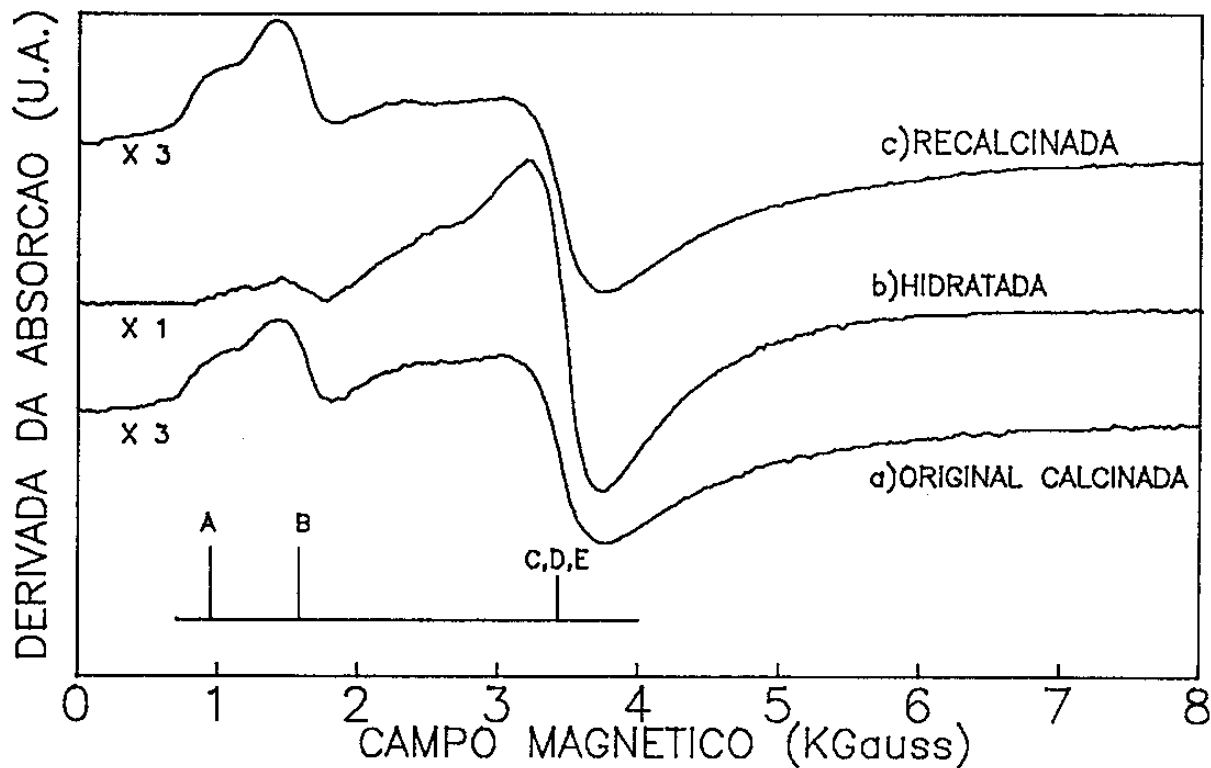


Figura 4.4: Espectro RPE do ferrissilicato: a) desidratado em 683K, b) hidratado em temperatura ambiente por 2 horas e c) desidratado como em a).

submetidas a um máximo de  $683K$  e o berço da zeólita não era, em nosso caso, suficientemente profundo para permitir uma difusão de água adequadamente lenta. Estas condições são adversas ao processo de migração [14].

A tabela 4.2 mostra que a intensidade da linha  $D$  cresce ao mesmo tempo que  $A$ ,  $B$  e  $C$  decrescem e esta correlação nos fornece mais um dado adicional que nos permite concluir que este sítio é realmente substitucional. Todos estes fatos apontam na direção de que o crescimento da linha isotrópica em  $g \sim 2.0$  vem em decorrência do aumento de simetria local devido à coordenação com a água [4,13,14], com a consequente diminuição das linhas do sítio distorcido.

Por fim, existe um último sítio, ainda não bem determinado designado por  $E$ . Trata-se de uma linha larga de  $g \sim 2.0$ , como mostra a tabela 4.1. Isto sugere fortemente que pode tratar-se de um sítio interagente em posição fora da estrutura, possivelmente de agregados de óxidos [2,4,5,7,14]. Entretanto, neste caso, não ficaria explicado o aumento da intensidade, como mostra a tabela 4.2. Um outro mecanismo que poderia explicar a presença desta linha é o sugerido por Lin *et al* [13] e que corresponde à compensação de carga do  $Fe^{3+}$  tetracoordenado por átomos de silício não ligados, os quais estão próximos a outros cátions de ferro tricoordenados. Restaria neste caso, justificar para tal sítio de íons isolados, o comportamento de íons interagentes, como sugerem nossos resultados.

Resumindo esta discussão, podemos afirmar que os íons de  $Fe^{3+}$  se alojam tanto nas posições estruturais quanto nos canais e cavidades do ferrissilicato. Os sítios estruturais podem estar sob o efeito de diferentes distorções do campo cristalino, decorrentes da substituição do  $Si^{4+}$  por outro de raio iônico e carga diferentes, bem como de cátions balanceadores de carga. Os efeitos de hidratação induzem mudanças no sentido de que os sítios substitucionais tem sua simetria local alterada pela presença de moléculas de água e que não há nenhuma evidência de que haja migração de íons de ferro da estrutura para outras posições.

## 4.2 Cromossilicato: Análise de Espectro de Pó

O procedimento de ajuste de curvas adotado na secção anterior mostrou ser satisfatório, apesar da amostra ser em pó e adotarmos formas de linha do tipo derivada de Lorentziana para cada sítio. Entretanto, quando se tem espectros mais complexos este procedimento não é o mais adequado. Quando se resolve o Hamiltoniano da equação 4.1 para o caso do cromo, obtemos um fator  $g$  anisotrópico e portanto devemos fazer uma análise de espectro de pó para melhor caracterizarmos nossos resultados.

A figura 4.5 mostra o espectro RPE do cromossilicato em temperatura ambiente tal que a razão  $SiO_2/Cr_2O_3 = 30$ .

Numa primeira inspeção desse espectro, duas linhas chamaram nossa atenção. A primeira delas, com  $g \sim 4.3$  (campo de ressonância  $H_R \sim 1.6 KGauss$ ), é característica do íon  $Fe^{3+}$  e é um indicativo de impureza em nossa amostra. A segunda, é um ligeiro *ombro* localizado em  $g \sim 2.0$  ( $H_R \sim 3.4 KGauss$ ) e aparenta ser uma linha fina que não pertence ao  $Cr^{3+}$ . De fato ambas as linhas foram encontradas no espectro do silicato base (isto é, do material de partida sem o cromo), como mostra a figura 4.6.

Para o ajuste dos espectros, partimos da hipótese de que, adicionados ao espectro da base, existem duas linhas de espectro de pó, que denominaremos de  $A$  e  $B$ , e uma linha larga e isotrópica que chamaremos de  $C$ . As linhas  $A$  e  $B$  seriam de sítios substitucionais sob a ação de um campo cristalino com diferentes distorções de simetria cúbica, enquanto que a linha  $C$  seria originado de um sítio interagente localizado fora da estrutura da zeólita. A expressão teórica da intensidade de linha para o ajuste tanto de  $A$  quanto de  $B$  é aquela apresentada na secção 2.2.2, enquanto que o sítio  $C$  foi ajustado com uma derivada de Lorentziana. Com o intuito de adicionar mais elementos para nossas discussões, fizemos também medidas em temperatura de nitrogênio líquido e o ajuste de curvas está mostrado na figura 4.7. Uma deconvolução destes espectros mostra a contribuição de cada componente, como visto nas figuras 4.8 e 4.9.

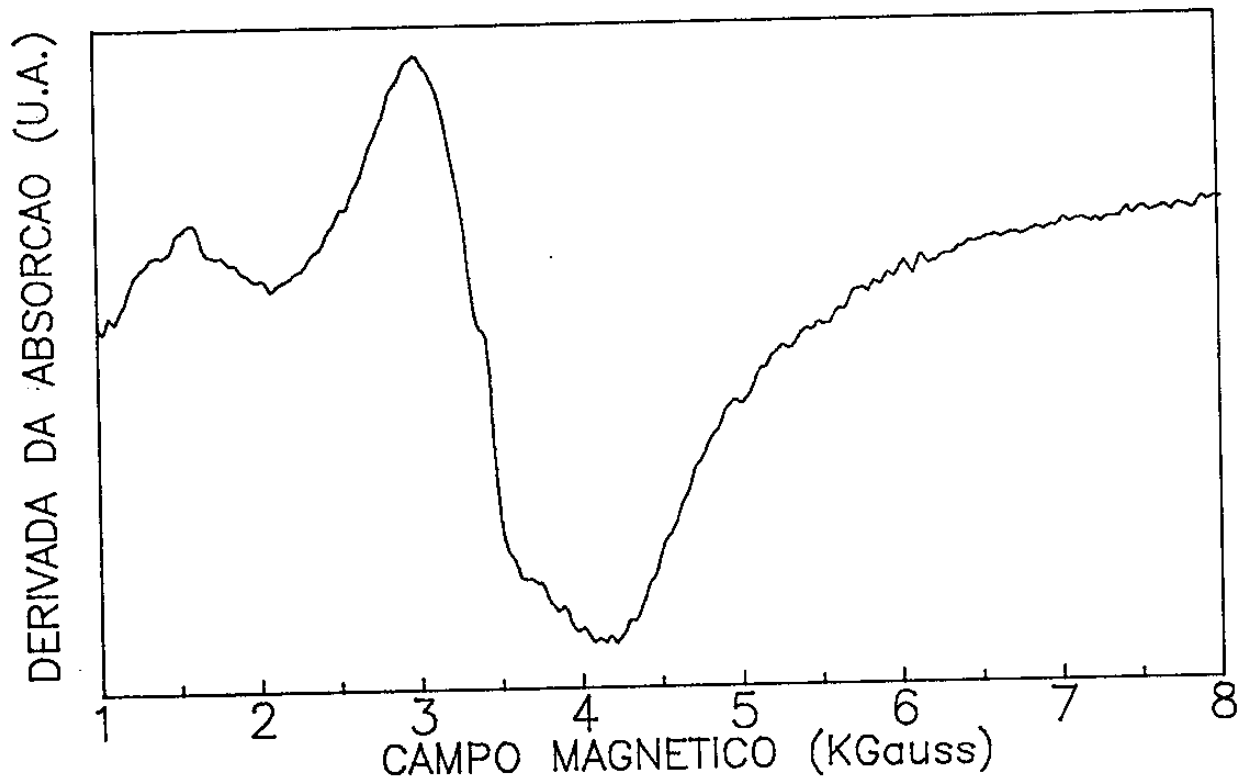


Figura 4.5: *Espectro RPE do cromossilicato em temperatura ambiente.*

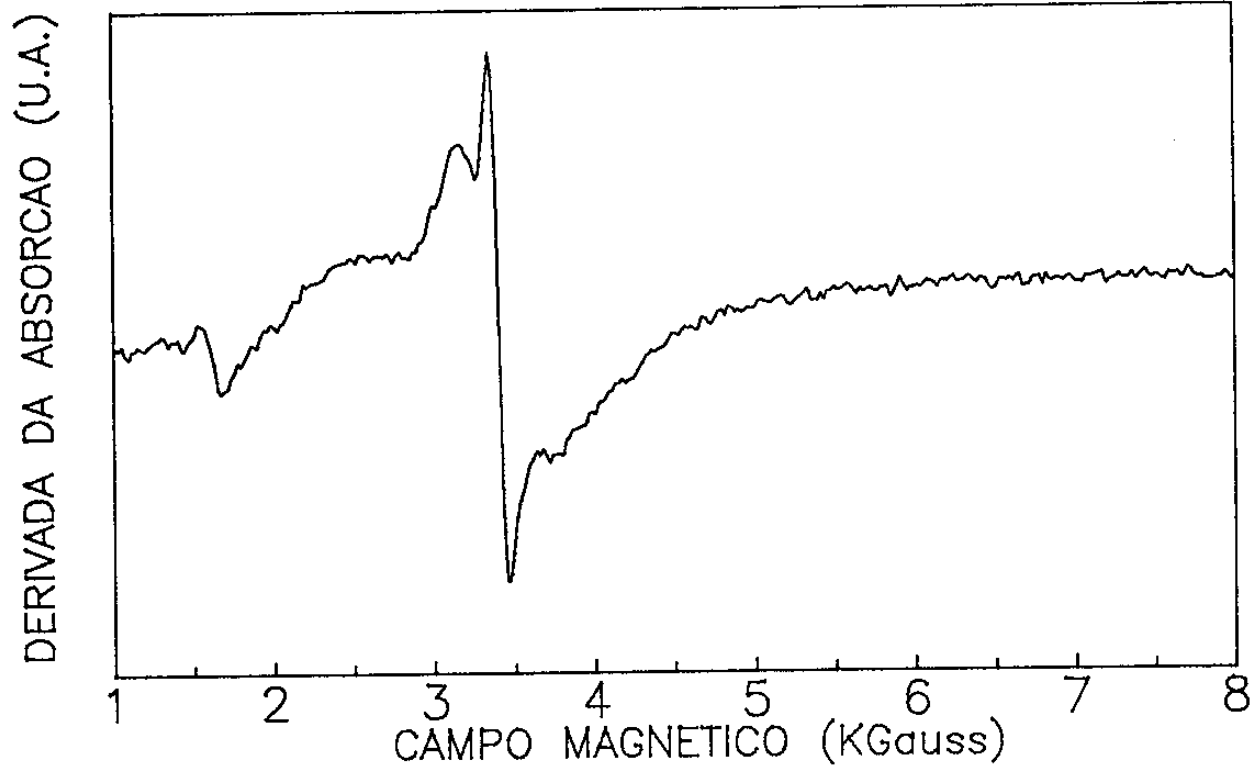


Figura 4.6: *Espectro RPE do silicato base.*

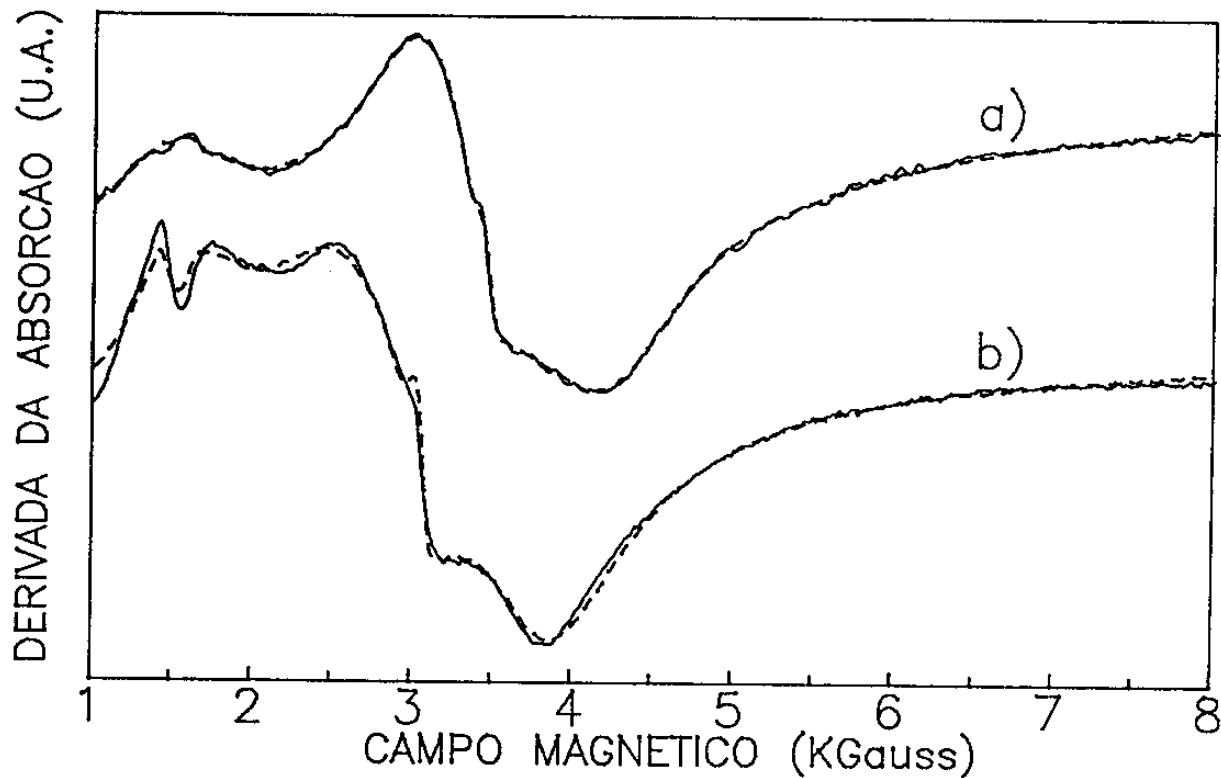


Figura 4.7: Espectro RPE do cromossilicato: a) em temperatura ambiente, b) em temperatura de nitrogênio líquido. A linha sólida representa a curva experimental e a pontilhada a ajustada.

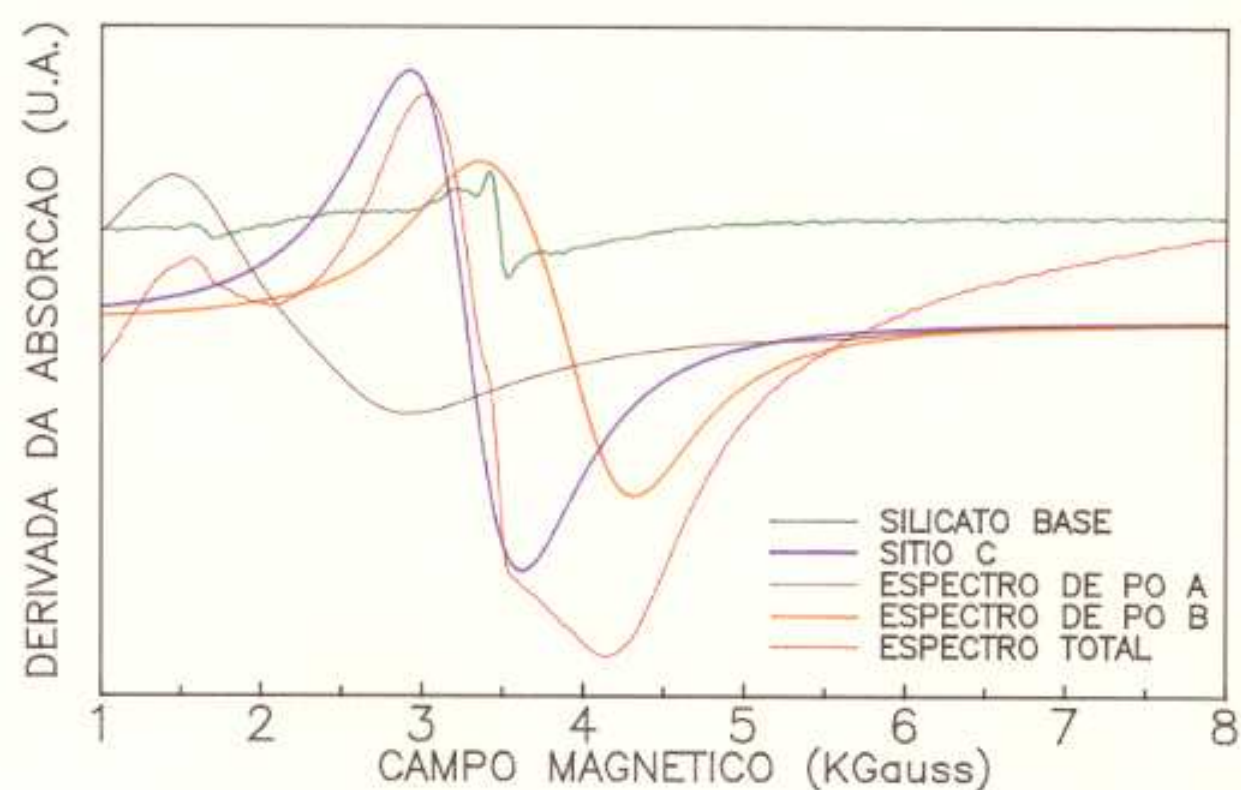


Figura 4.8: Deconvolução do espectro RPE do cromossilicato em temperatura ambiente.



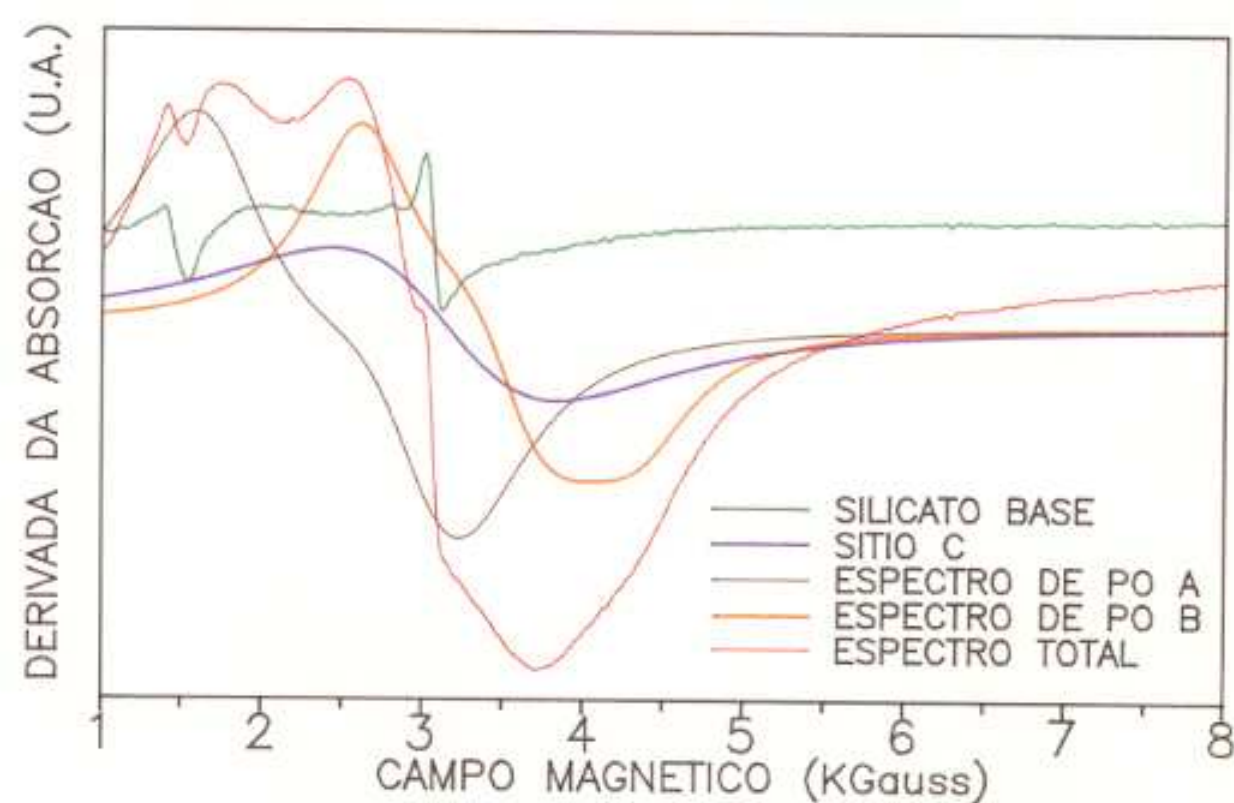


Figura 4.9: Deconvolução do espectro RPE do cromossilicato a 77K.

Tabela 4.3:

	T = 300K	T = 77K	sítio
$g_x$	4,5	4,1	A
$g_y$	2,7	2,2	
$g_z$	1,7	2,0	
$\Delta H$ (KGauss)	0,60	0,43	
A(u.a)	1,55	1,04	
$g_x$	2,0	2,6	B
$g_y$	1,8	1,8	
$g_z$	1,7	1,7	
$\Delta H$ (KGauss)	0,66	0,56	
A(u.a)	5,43	3,66	
$g$	2,1	1,9	C
$\Delta H$ (KGauss)	0,61	1,19	
A(u.a)	0,14	0,35	

Os valores de  $g$ , da largura de linha  $\Delta H$  e da amplitude relativa  $A$  das linhas obtidas do ajuste estão relacionados na tabela 4.3, onde o erro estimado para  $g$  é de  $\pm 0,1$ .

A linha simétrica  $C$ , como era previsto, tem  $g \sim 2.0$  e é atribuída por diversos autores ao cátion  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  [15,16] e se localiza fora da estrutura da zeólita. Isto é consistente com o fato de que a largura de linha praticamente dobra quando a amostra é medida a 77K. Em baixa temperatura a interação se torna mais forte, o tempo de relaxação de spin diminui e consequentemente há um alargamento de linha. A análise do espectro da amostra calcinada também fornece um elemento adicional de que  $C$  vem de uma espécie localizada nos canais e cavidades da zeólitas. O espectro desta amostra está na figura 4.10. Incluímos nesta figura o espectro da amostra não calcinada para termos base de comparação de intensidades.

Já vimos na secção 3.2.2.2, quando estudamos o espectro fotoacústico de absorção do cromossilicato, que sob calcinação havia uma oxidação do  $Cr^{3+}$  para  $Cr^{6+}$ . Ora, como o  $Cr^{6+}$  tem configuração  $d^0$ , ele não é paramagnético e por isso não é detectado pela

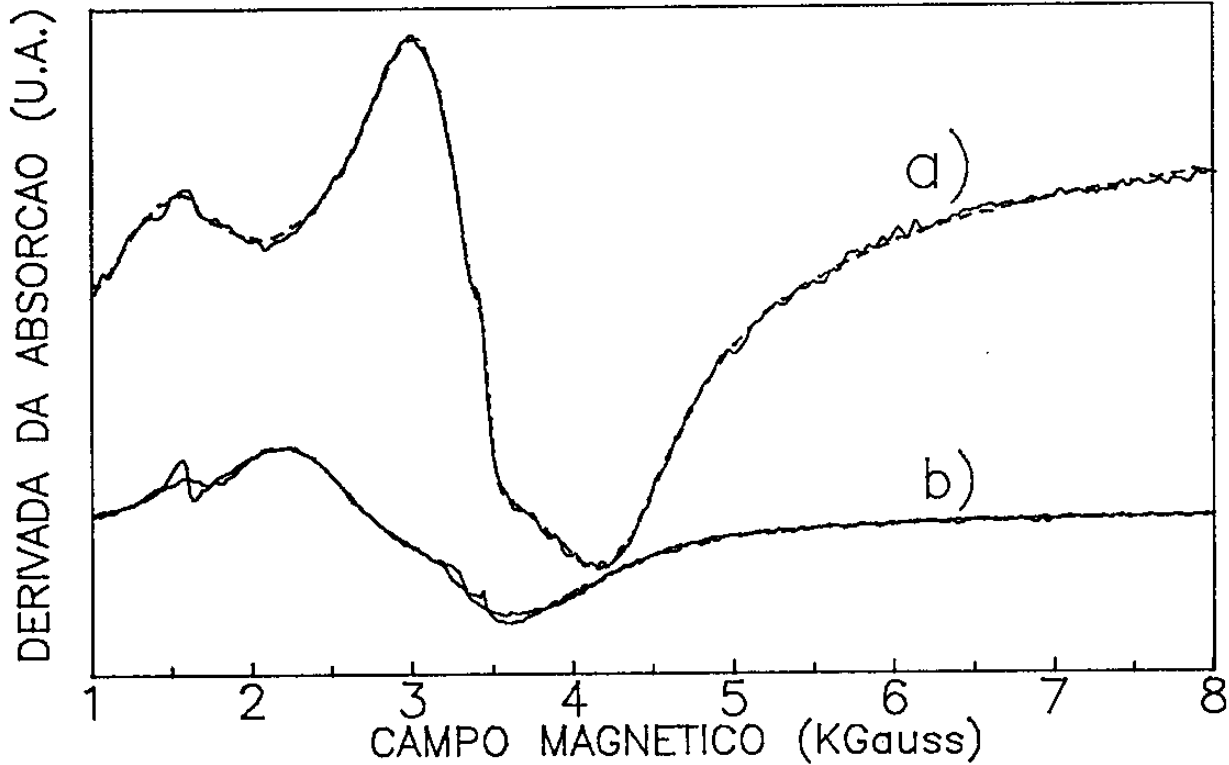


Figura 4.10: *Espectros RPE do cromossilicato : a) não calcinado e b) calcinado a 570°C por 24 horas sob fluxo de oxigênio.*

RPE. O ajuste de curva da figura 4.10b revela claramente um decréscimo da linha em  $g \sim 2.0$ , indicando que a oxidação se dá nesse sítio. Como este processo tem como ponto de partida espécies como o óxido de cromo e estes se alojam em posições não estruturais, logo esta análise reforça a nossa hipótese inicial.

Um outro fato que nos chamou a atenção foi o ligeiro *ombro* que aparece sobre a linha de  $g \sim 2.0$ . Como já comentamos anteriormente, esta linha tem  $g = 1,97$ , é fina ( $\Delta H \sim 0.1 K Gauss$ ) e está presente no silicato base. Atribui-se a esta linha aos radicais livres pertencentes aos materiais orgânicos usados como templatots na preparação da amostra. Contudo a literatura revela uma presença de uma linha fina com estas características devido ao íon de  $Cr^{5+}$  [16]-[20], que poderia estar superposta àquela dos radicais livres. Os espectros tanto do cromossilicato calcinado quanto do silicato base mostrados nas figuras 4.10b e 4.11 respectivamente podem remover esta dúvida. A calcinação nessa temperatura provoca a queima dos materiais orgânicos, eliminando assim a contribuição dos radicais livres no espectro. De fato, ambos os espectros mostram uma grande diminuição desta linha fina. No caso do silicato base, o que resta após a calcinação é apenas a contribuição da impureza de  $Fe^{3+}$ . Mais ainda, a calcinação provoca a oxidação acima referida e nesse processo a formação de  $Cr^{5+}$  poderia ser favorecida. Nesse caso, essa linha fina deveria crescer com a calcinação (como acontece nos sistemas descritos nas referências [19,20]) ao mesmo tempo que a linha larga e isotrópica de  $g \sim 2.0$  deveria diminuir. Em nossa amostra, contudo, ambas as linhas diminuem e podemos concluir não há favorecimento para a formação do íon  $Cr^{5+}$ .

Por fim vamos analisar os sítios *A* e *B*, mas para isso devemos recorrer às previsões teóricas de  $g$ . Para isto devemos diagonalizar o Hamiltoniano de spin da equação 4.1, usando as bases  $|\pm 3/2\rangle$  e  $|\pm 1/2\rangle$  uma vez que o spin total do  $Cr^{3+}$  no estado fundamental é  $3/2$ . A aplicação do termo de distorção leva a um desdobramento dos níveis de energia em dois dubletos Kramers, que por sua vez tem a sua degenerescência de spin removida pela aplicação do termo Zeeman do Hamiltoniano [21,22]. Para cada direção  $x$ ,  $y$  ou  $z$  do campo magnético, diversas transições podem ocorrer e podemos calcular os valores de  $g$  para diversos valores da razão  $D/E$ , como mostra a figura 4.12.

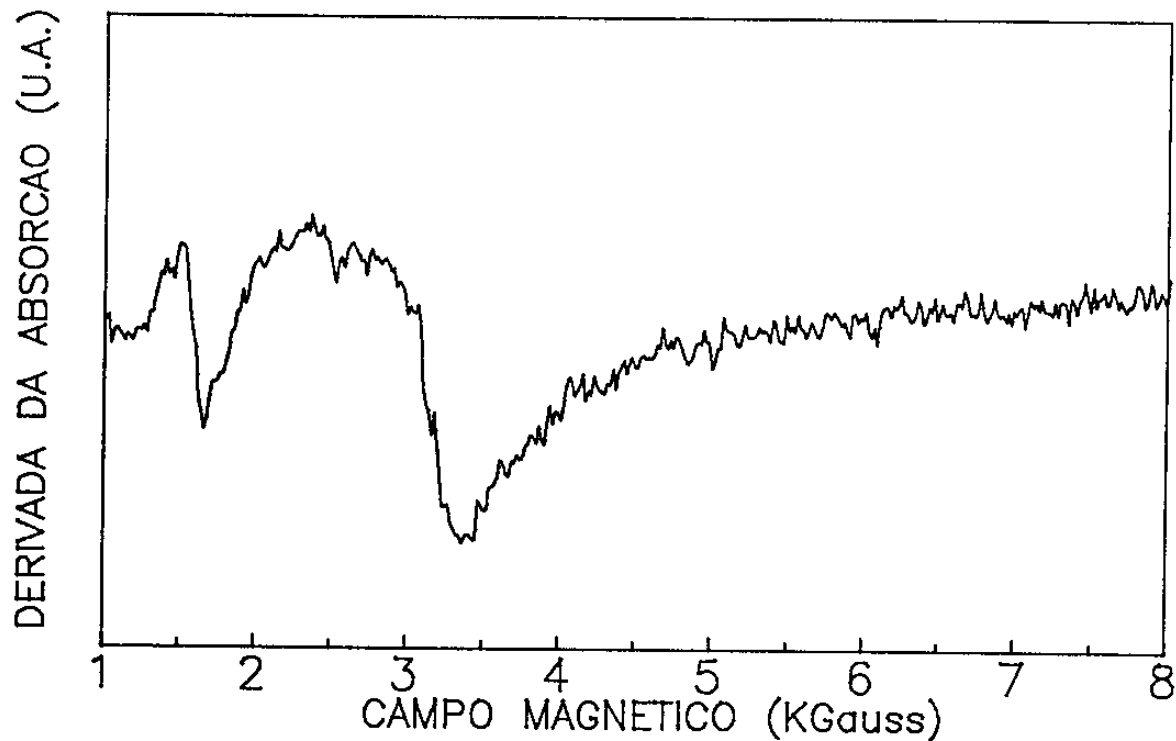


Figura 4.11: *Espectro RPE do silicato base calcinado a 570°C por 24 horas sob fluxo de oxigênio.*

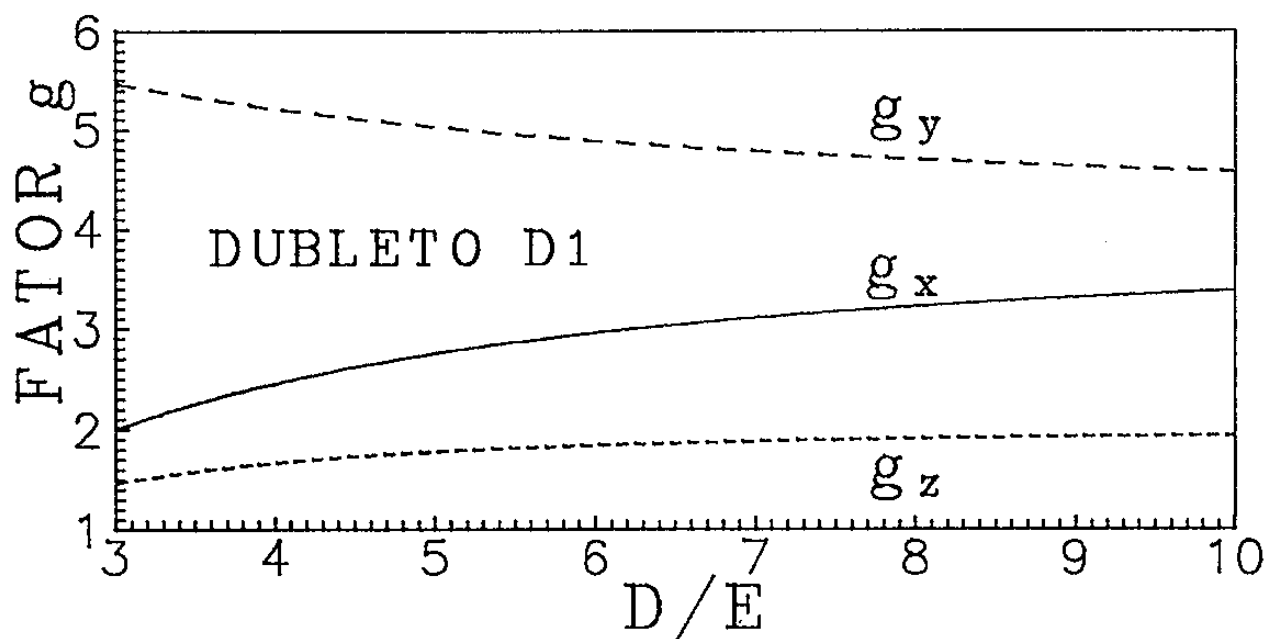
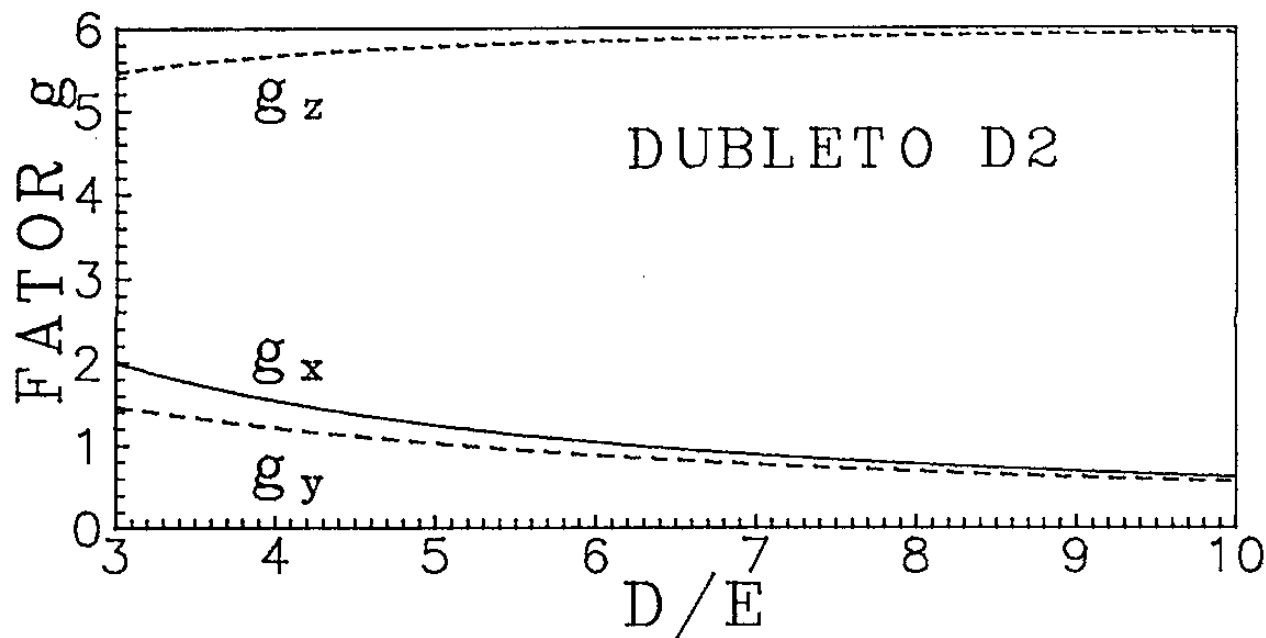


Figura 4.12: Previsão teórica dos valores de  $g$  do íon  $Cr^{3+}$ .

Considerando os dados da tabela 4.3 vemos que, para o sítio *A* em temperatura ambiente, os valores de *g* tem boa concordância com a teoria para a razão  $D/E \sim 6.5$ . Isto aliado à pouca sensibilidade de  $\Delta H$  com a variação de temperatura, nos leva a concluir que este sítio não é interagente e está em posição estrutural, onde o íon de  $Cr^{3+}$  substitui o  $Si^{4+}$ .

Quanto ao sítio *B* não encontramos nenhuma solução com este tipo de hipótese: os valores de *g* obtidos da tabela 4.3 não coincidem com a previsão teórica. Para se avaliar melhor a contribuição deste sítio, a amostra foi submetida a um processo de lavagem com solução aquosa de 0.01M de  $HCl$  por 24 horas. A figura 4.13 mostra os espectros do cromossilicato, com razão de  $SiO_2/Cr_2O_3 = 100$ , original (isto é, como sintetizado) e lavado 3 vezes.

Desta figura, nota-se claramente que o sítio *B* foi retirado da zeólita, seja da estrutura, seja dos canais e cavidades. Entretanto, se por um lado o sítio *B* não é facilmente oxidado com a calcinação como aquelas espécies depositadas nos canais, por outro, ele foi retirado da zeólita por um tratamento brando. Assim, isto nos leva a acreditar que *B* se localiza em posições não interagentes, em simetria distorcida, mas dentro das cavidades. É talvez por este motivo que não encontramos uma explicação razoável de que o sítio *B* seja uma espécie puramente substitucional.

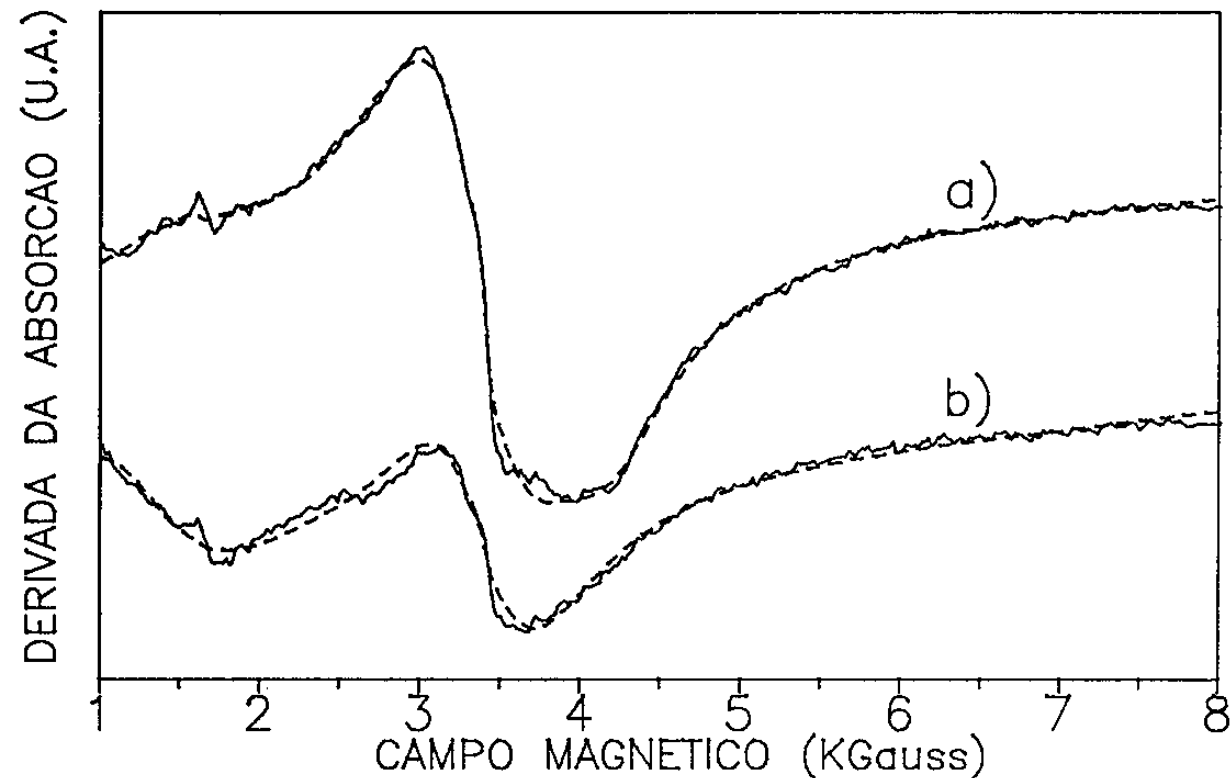


Figura 4.13: *Espectro RPE do cromossilicato: a) original e b) lavado três vezes.*



# Bibliografia

- [1] P. Korpiun, W. Herrmann, A. Kindermann, M. Rothmeyer, B. Büchner, Can. J. Phys. , 1986, **64**, 1042
- [2] L. M. Kustov, V. B. Kazansky, P. Ratnasamy, Zeolites, 1987, **7**, 79
- [3] G. Calis, P. Frenken, E. de Boer, A. Swolfs, M. A. Hefni, Zeolites, 1987, **7**, 319.
- [4] R. B. Borade, Zeolites, 1987, **7**, 398.
- [5] A. V. Kucherov, Zeolites, 1988, **8**, 110.
- [6] G. P. Handreck, T. D. Smith, J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1, 1989, **85**, 3195.
- [7] A. M. Mansanares, M. L. Baesso, E. C. Silva, F. C. G. Gandra, H. Vargas, L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B, 1989, **40**, 7912.
- [8] D. L. Griscon, J. Non-Crys. Sol. , 1980, **40**, 211.
- [9] P. S. Danielson, J. W. H. Schreurs, J. Non-Cryst. Sol. , 1980, **38**, 177.
- [10] E. A. Harris, Phys. Chem. Glasses, 1987, **28**, 107.
- [11] Gan Fuxi, D. He, L. Huiming, J. Non-Crys. Sol. , 1982, **52**, 135.
- [12] A. M. Mansanares, Tese de Doutorado, 1991, IFGW-UNICAMP.
- [13] D. H. Lin, G. Condurier, J. C. Vedrine, *Zeolites: Facts, Figure, Future*, P. A. Jacobs e R. A. van Santen, Editores, 1989, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Holanda.

- [14] B. D. McNicol, G. D. Pott, J. Catal. , 1972, **25**, 223.
- [15] J. R. Pearce, D. E. Sherwood, M. B. Hall, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. , 1980, **84**, 3515.
- [16] M. Huang, Z. Zeng, Q. Wang, Zeolites, 1990, **10**, 272.
- [17] A. A. Slinkin, A. V. Kucherov, S. S. Goryashenko, E. G. Aleshin, K. I. Slovetskaya, Kin. Kat. , 1989, **30**, 158.
- [18] A. A. Slinkin, A. V. Kucherov, S. S. Goryashenko, K. I. Slovetskaya, Zeolites, 1990, **10**, 111.
- [19] L. A. Votriskova, N. G. Maksimov, K. G. Ione, React. Kinet. Cat. Lett. , 1981, **17**, 397.
- [20] J. C. Evans, R. C. Owen, C. C. Rowlands, J. Chem. Soc. , Faraday Trans. I, 1989, **85**, 4039.
- [21] M. L. Baesso, Tese de Doutorado, 1990, IFGW-UNICAMP.
- [22] V. K. Zakharov, D. M. Yudin, Sov. Phys. -Sol. State, 1965, **7**, 1267.

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho utilizamos a PAS e a RPE para a caracterização das propriedades ópticas, térmicas e magnéticas de materiais catalíticos: as superfícies modificadas de sílica gel e as zeólitas.

Usando a técnica fotoacústica, pudemos estudar os efeitos da introdução dos metais de transição, como o  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e o  $Cr^{3+}$ , nestes materiais. Fizemos as atribuições das transições envolvidas em todas as bandas de absorção óptica do visível (300-800 nm) ao IV próximo (0.8-2.8 mm) devido a estes íons. O parâmetro de Racah  $B$ , a magnitude do campo ligante  $Dq$  e o efeito Jahn Teller foram determinados e estudados com o auxílio da teoria do campo ligante. Os estudos dos espectros de absorção fotoacústica também nos permitiu demonstrar a existência da oxidação do  $Cr^{3+}$  para o  $Cr^{6+}$  no cromossilicato, através da banda de transferência de carga em 380nm. A superposição de bandas devido a estes dois estados de oxidação do cromo foi estudada com a técnica de separação de espectros na fase do sinal fotoacústico. Os tempos de relaxação térmica destes íons, que são os responsáveis pela diferença de fase do sinal, foram determinados.

A técnica fotoacústica também mostrou sua importância no estudo da difusivi-

dade térmica de materiais em forma de pó. Uma difusividade aparente do cromossilicato foi determinada. Certamente devemos continuar a investigação desta importante propriedade e podemos arrolar algumas idéias para este fim. Uma delas é provocar vácuo no espaço entre os grãos da amostra e com isso eliminar o *fator ar* de nosso problema. Outra providência seria da desidratação total da amostra, eliminando o *fator água* na determinação da difusividade. Como vimos, as zeólitas são muito sensíveis aos efeitos de hidratação e podem, em pouco tempo, absorver água numa quantidade próxima a seu peso.

Através da RPE pudemos fazer uma investigação local nos sítios das zeólitas, nos quais os metais de transição se alojam. Assim, para o ferrissilicato, o estudo mostrou que o íon de  $Fe^{3+}$  se ancora tanto em posições substitucional de silício, quanto nas posições catiônicas da zeólita. Sob hidratação, as posições estruturais têm simetria local alterada de modo a originar uma linha isotrópica em torno de  $g = 2.0$ .

A análise do espectro em pó, aplicado ao cromossilicato, revelou que o íon de  $Cr^{3+}$  se encontra em dois sítios de simetria distorcida, sendo um deles estrutural e o outro se localizando nas cavidades da zeólita. Demonstramos a existência de mais um outro sítio, também localizado nas cavidades, que formam espécies como agregados de óxidos e que provocam aquela oxidação do cromo quando submetidos à uma calcinação.

Com estas duas técnicas pudemos caracterizar diversas propriedades de materiais catalíticos. Isto se constitui em um passo necessário para se estabelecer as atividades destes materiais como catalisadores.