

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
Faculdade de Ciências Exatas e Naturais-FANAT
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Raphael Martins Paiva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
CALCITA PURAS E DOPADAS COM MANGANÊS

Mossoró

2013

Raphael Martins Paiva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
CALCITA PURAS E DOPADAS COM MANGANÊS

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Física como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Mossoró

2013

Raphael Martins Paiva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
CALCITA PURAS E DOPADAS COM MANGANÊS

Dissertação apresentada ao programa
de Pós-graduação em Física como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM FÍSICA

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa
Orientador
UERN

Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa
Examinador externo
UFERSA

Prof. Dr. Thomas Dumelow
Examinador interno
UERN

Dedico este trabalho a minha família.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por me proteger nesses anos de viagem entre Mossoró-RN e Fortaleza-CE. Ao meu pai José Airton Paiva e minha mãe Francisca Martins Paiva por seus ensinamentos, conselhos, dedicação e amor. A minha noiva Keuliane Nogueira por seu amor, dedicação e auxílio nos momentos mais difíceis. Agradeço também a todos os meus familiares em especial meu irmão Renan Paiva, minha tia Gorete e minha avó Raimunda que sempre estiveram ao meu lado.

O meu sincero obrigado aos ex-alunos do presente programa de pós-graduação em física, Vladson e Rubens por terem me acolhido nas primeiras horas que cheguei em Mossoró-RN.

A todos os colegas que dividiram residência comigo durante esses anos (não citarei nomes individualmente, pois tenho receio de esquecer algum). Um grande abraço aos colegas e amigos que passaram na seleção do mestrado comigo: Júnior, Falcão, Renato e Leonardo. Um grande abraço ao Carlos Augusto, Aninha e Eloise, obrigado pela força. De forma geral, a todos os alunos da graduação e pós-graduação em física da UERN que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e acadêmico. Aprendi muito com todos vocês, tanto no que diz respeito a física e matemática, quanto relacionado ao mais importante que é a vida, obrigado.

Agradeço de forma especial ao professor Dr. José Alzimir Pereira da Costa pela compreensão, orientação e confiança necessárias para a realização deste trabalho. Ao professor Dr. João Maria Soares por sua contribuição na fase de síntese das amostras, bem como ao professor Dr. Thomas Dumelow e seu brilhante aluno de

iniciação científica Rair Macedo pelo imenso apoio e dedicação. A todos os professores e professoras com os quais fiz disciplina. Ao secretário da pós-graduação em física, Thiago Martins e a secretária Rosita do mestrado em Ciência da Computação da UERN.

Finalmente, agradeço ao apoio financeiro do CNPQ que resultou no desenvolvimento desta dissertação.

Resumo

Neste trabalho realizamos a síntese, por meio de uma nova rota de coprecipitação, de nanopartículas (pós) de carbonato de cálcio na fase calcita nominalmente puras e dopadas com manganês a 1 e 3%. As amostras foram sintetizadas por dois métodos diferentes: um com a fase de gotejamento a temperatura ambiente e outro a temperatura constante de 80 °C. Após a fase de síntese, realizamos a caracterização estrutural por difração de raios-X e pelas técnicas de BET e MEV. A espectroscopia de luminescência foi aplicada na amostra de calcita dopada com manganês a 1% com a fase de gotejamento realizada a temperatura constante de 80 °C. Por fim, estudamos a absorção de radiação na frequência do infravermelho médio nas amostras de calcita tanto pura quanto dopada, na qual a fase de gotejamento foi processada a temperatura ambiente.

Palavras Chave: Síntese, calcita, espectroscopia, nanopartículas.

Abstract

In this work, we performed the synthesis, by a new route coprecipitation of nanoparticles (powders) of calcium carbonate in calcite phase nominally pure and doped with manganese and 1 to 3 %. The samples were synthesized by two different methods: one with the dripping phase at room temperature and another at a constant temperature of 80 °C. After the synthesis phase, we performed a structural characterization by X-ray diffraction techniques and by BET and MEV. The luminescence spectroscopy was applied to the sample calcite doped with manganese 1% with the phase drip held at constant temperature of 80 °C. Finally, we studied the absorption of radiation in the mid-infrared frequency in samples of both pure and doped calcite, in which the dripping phase was processed at room temperature.

Keywords: Synthesis, calcite, spectroscopy, nanoparticles.

Sumário

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Propriedades Estruturais do $CaCO_3$	4
2.1.1 Calcita	5
2.1.2 Aragonita	7
2.1.3 Vaterita	8
2.2 Propriedades Eletrônicas do $CaCO_3$	9
2.2.1 Calcita	10
2.2.2 Aragonita	12
2.2.3 Vaterita	13
2.3 Propriedades Ópticas do $CaCO_3$	14
2.4 Propriedades Vibracionais do $CaCO_3$	17
2.5 Difração de raios-X	19
2.6 Espectroscopia no Infravermelho	21
2.7 Dinâmica da Rede Cristalina	23

2.7.1	Cadeia Linear Monoatômica	23
2.7.2	Cadeia Linear Diatômica	26
2.7.3	Fônons	28
2.8	Função Dielétrica	29
2.9	Teoria de Meio Efetivo	32
2.9.1	Campo de Despolarização de uma Partícula no Vácuo	33
2.9.2	Fator de Despolarização numa Partícula Esférica no Vácuo	35
2.9.3	Partículas Esféricas Dentro do Meio Dielétrico	36
2.9.4	A Teoria de Maxwell-Garnett	37
2.9.5	Teoria de Bruggeman	38
2.9.6	Ressonâncias na Função Dielétrica	40
2.10	Luminescência em Sólidos	41
2.11	Área Superficial Específica - BET	44
2.12	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	45
3	Procedimento Experimental	48
3.1	Preparação das Amostras	48
3.1.1	Calcita Nominalmente Pura	49
3.1.2	Calcita dopada com Manganês a 1 e 3%	50
3.2	Difração de raios-X	52
3.2.1	Refinamento Rietveld	52
3.3	Espectroscopia no Infravermelho	54
3.3.1	Absorção	54
3.4	Espectroscopia de Luminescência	55
3.5	Área Superficial - BET	56
3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	56

4	Resultados e Discussões	58
4.1	Difração de raios-X	58
4.2	Espectroscopia no Infravermelho	62
4.3	Luminescência	67
4.4	Área Superficial Específica - BET	71
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	71
5	Conclusões e Perspectivas Futuras	74
	Bibliografia	76

Lista de Tabelas

2.1	Regiões Espectrais do Infravermelho	22
3.1	Resumo das amostras sintetizadas.	49
4.1	Parâmetros de rede das amostras sintetizadas e tamanho das partículas	61
4.2	Principais picos no infravermelho em cm^{-1}	63

Lista de Figuras

2.1	Cristais de Calcita.	5
2.2	Estrutura cristalina da calcita (cela unitária).	6
2.3	Átomo de cálcio e seus oxigênios vizinhos.	6
2.4	Cristais de Aragonita.	7
2.5	Estrutura cristalina da aragonita (cela unitária).	8
2.6	Bandas de energia da calcita [1].	11
2.7	Bandas de energia da aragonita [2].	12
2.8	Bandas de energia da vaterita [3].	14
2.9	Absorção óptica da Calcita [1].	15
2.10	Absorção óptica da Aragonita [2].	16
2.11	Absorção óptica da Vaterita [3].	17
2.12	Espectro de Infravermelho dos polimorfos de carbonato de cálcio [4].	18
2.13	Espectro Raman dos polimorfos de carbonato de cálcio [5].	19
2.14	Reflexão de Bragg [6]	21
2.15	Padrão de raios-X dos três polimorfos do $CaCO_3$ [7]	21
2.16	Modelo de um sólido unidimensional.	24
2.17	Gráfico de $\omega(q)$	25
2.18	Modos óptico e acústico de uma rede linear diatômica.	28
2.19	Comportamento da função dielétrica para um cristal iônico com $\Gamma = 0$	32
2.20	Partícula na presença de uma campo elétrico externo \vec{E}_2	34

2.21	Partícula Esférica.	35
2.22	Partícula esférica inserida no meio dielétrico.	36
2.23	Sistema de partículas esféricas ϵ_1 inseridas no meio dielétrico.	38
2.24	Esquema simétrico da microestrutura do modelo de Bruggeman.	39
2.25	Modo de <i>Fröhlich</i> localizado entre ω_T e ω_L	41
2.26	Representação geral do processo de luminescência.	42
2.27	Luminescência em Sólidos 1.	43
2.28	Luminescência em Sólidos 2.	43
2.29	Representação esquemática dos componentes do MEV.	46
3.1	Síntese da calcita nominalmente pura	51
3.2	(a) Estufa e (b) Forno	51
3.3	Difratômetro utilizado nas medidas de DRX - (a)Difratômetro fechado (b)Difratômetro aberto	52
3.4	Refinamento da amostra de <i>Calcita A</i> usando o software Maud.	53
3.5	Espectrômetro FTIR Vertex 70/ Bruker - Departamento de Física-UFC.	54
3.6	Aparato utilizado nas medidas de absorção.	55
3.7	Sistema de medida de luminescência - UFC.	56
3.8	Microscópio Eletrônico de Varredura - UFRN.	57
4.1	Difratograma - Calcita A.	59
4.2	Difratograma - Calcita B.	59
4.3	Difratograma - <i>Mn1%A</i>	60
4.4	Difratograma - <i>Mn1%B</i>	60
4.5	Difratograma - <i>Mn3%</i>	61
4.6	<i>Software Fityk 0.9.8</i> - Espectro de infravermelho da amostra Calcita A.	63
4.7	<i>Software Fityk 0.9.8</i> - Espectro de infravermelho da amostra <i>Mn1%A</i>	64
4.8	<i>Software Fityk 0.9.8</i> - Espectro de infravermelho da amostra <i>Mn3%</i>	64

4.9	Função Dielétrica - Calcita A.	65
4.10	Frequências transversais, longitudinais e modo de Fröhlich - Calcita A.	66
4.11	Comportamento dos modos transversal e longitudinal com a dopagem.	67
4.12	Espectro de luminescência da amostra Mn1%B.	68
4.13	Mn ⁺⁺	69
4.14	Diagrama de coordenadas aproximadas configuracional do Mn ⁺⁺ na calcita.	70
4.15	Microscopia Eletrônica de Varredura - 50 μm.	72
4.16	Microscopia Eletrônica de Varredura - 10 μm.	72
4.17	Microscopia Eletrônica de Varredura - 5 μm.	73
4.18	Microscopia Eletrônica de Varredura - 2 μm.	73

Capítulo 1

Introdução

Os minerais podem ser classificados de acordo com sua composição química, sendo o grupo dos carbonatos um dos mais abundantes na crosta terrestre. Os carbonatos são sais inorgânicos formados pelo ânion CO_3^{2-} , sendo sua principal característica sua insolubilidade em água. O carbonato de cálcio cuja fórmula química é $CaCO_3$ é o carbonato mais exhaustivamente estudado devido sua importância física, química, biológica e, sobretudo, devido suas aplicações industriais.

O $CaCO_3$ pode ser encontrado em quatro diferentes fases: calcita, aragonita, vaterita e carbonato de cálcio amorfo (CCA). Entre essas fases, o CCA na sua forma pura é a fase menos estável e tem sido amplamente encontrado em organismos, onde desempenha papel importante na biomineralização do $CaCO_3$ [8]. A calcita é a fase mais estável em temperatura ambiente sob condições atmosféricas normais, enquanto a aragonita e a vaterita são polimorfos metaestáveis que facilmente transformam-se na fase estável - calcita[9].

Sendo um dos materiais mais comuns na superfície da Terra e um mineral de grande importância ambiental, a calcita desempenha papel vital na regulação química de ambientes aquosos, incluindo lagos, solos, sedimentos, sistemas hidrotermais e dos oceanos[10].

O $CaCO_3$ é um material birrefringente, o que quer dizer que um raio de luz

ao atravessar um cristal de calcita por exemplo, sofre decomposição originando dois raios de luz com direções diferentes. A existência desse fenômeno deve-se ao fato de que direções diferentes possuem índices de refração diferentes.

A forte birrefringência apresentada pelo $CaCO_3$ permite aplicá-lo como dispositivo óptico, e por possuir bandas de absorção na região do infravermelho tem chamado a atenção dos pesquisadores que acreditam ser possível utilizá-lo na produção de lasers. Sendo um material biocompatível é utilizado também para a síntese de biomateriais na substituição de ossos e dentes[11, 12, 13].

Na fabricação de borracha, a calcita é incorporada como um pigmento branco que vai contribuir para manter a flexibilidade necessária ao material. O $CaCO_3$ também é utilizado pelas indústrias de sabonetes, buscando uma menor perda de umidade de seus produtos, enquanto na síntese de fármacos o carbonato de cálcio é aplicado no tratamento de doenças causadas por deficiências de íons cálcio, bem como na fabricação dos antiácidos.

Assim, podemos dizer que o carbonato de cálcio é um dos minérios mais importantes para a nossa sociedade tecnológica atual. Seu estudo é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades únicas, tais como: pigmentos com elevada alvura, bons isolantes elétricos e térmicos, sistemas com maior resistência a fratura e propriedades ópticas diversas.

Sendo o carbonato de cálcio um mineral de grande abundância e importância no planeta Terra e apresentando diversas aplicações científicas e tecnológicas, o presente trabalho descreve a síntese e caracterização de nanopartículas (pós) de calcita nominalmente pura e dopadas com o íon manganês a 1 e 3% por meio de uma rota de coprecipitação inédita. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X, BET, microscopia eletrônica de varredura, bem como por espectroscopia de luminescência e infravermelho. No capítulo 2 apresentaremos uma revisão bibliográfica das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, vibracionais do $CaCO_3$ e uma visão

geral dos modelos teóricos e métodos experimentais usados no presente trabalho. O capítulo 3 descreve a síntese das amostras de calcita nominalmente pura e dopadas com manganês a 1 e 3% e uma descrição dos equipamentos usados para sua caracterização. O capítulo 4 apresenta e discute os resultados experimentais obtidos e por fim, no capítulo 5, discutiremos as principais perspectivas futuras decorrentes deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo faremos a revisão bibliográfica sobre as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do carbonato de cálcio em suas três fases cristalinas, calcita, aragonita e vaterita. Revisaremos também tópicos pertinentes da física da matéria condensada, como dinâmica da rede cristalina, função dielétrica e o modelo de Maxwell-Garnett, buscando assim fornecer as bases para a interpretação e discussão dos resultados apresentados no capítulo 4.

2.1 Propriedades Estruturais do $CaCO_3$

Os polimorfos do carbonato de cálcio apresentam diferenças quanto a orientação do grupo carbonato, estrutura da cela unitária, densidade e abundância na crosta terrestre.

De forma geral, o $CaCO_3$ apresenta ligações químicas tanto iônicas quanto covalentes, sendo a ligação covalente devido a forte interação existente entre os átomos de carbono e oxigênio internos ao grupo CO_3 . A interação iônica advém da ligação do íon molecular CO_3^{2-} , formado pela ligação covalente, com o íon de cálcio Ca^{2+} .

O íon molecular CO_3^{2-} , nomeado de carbonato, está presente em todos os minerais carbonatados como o carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de magnésio ($MgCO_3$), carbonato de bário ($BaCO_3$) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O grupo

carbonato apresenta-se na forma de um arranjo trigonal plano com os oxigênios nos vértices e o carbono no centro do triângulo.

A seguir estudaremos a estrutura das três fases cristalinas do $CaCO_3$ em mais detalhes, começando com o mais estável dos polimorfos em condições ambiente, a calcita, e encerrando com o mais instável, a vaterita.

2.1.1 Calcita

Foi o físico William Lawrence Bragg, em 1914, quem primeiro determinou por difração de raio-X a estrutura cristalina romboédrica da calcita. Com densidade de $2,71 g/cm^3$ e dureza 3 na escala Mohs, ela pode ser encontrada na cor branca, sem cor ou hialino, podendo ser também colorida quando contiver impurezas[14, 15]. A Figura 2.1 mostra alguns cristais de calcita.



Figura 2.1: Cristais de Calcita.

Pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$, com parâmetros de rede $a = b = 4,99 \text{ \AA}$, $c = 17,06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ [16], a estrutura romboédrica da calcita é muito mais alongada em uma das direções do que nas outras. Essa assimetria tem como algumas consequências, uma forte anisotropia do índice de refração e do coeficiente de expansão térmica do material.

A Figura 2.2 mostra a estrutura da calcita. As esferas verdes representam os átomos de cálcio, enquanto as vermelhas e cinzas os átomos de oxigênio e carbono, respectivamente.

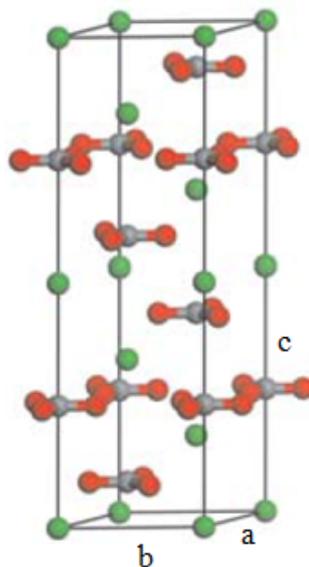


Figura 2.2: Estrutura cristalina da calcita (cela unitária).

Analisando a Figura 2.2 observamos que os íons Ca^{2+} são alternados por camadas de grupos carbonatos que estão orientados de forma perpendicular ao eixo c . As camadas adjacentes de íons de cálcio e grupos CO_3^{2-} apresentam ligações de natureza iônica.

Na estrutura da calcita, os átomos de cálcio são coordenados por seis átomos de oxigênio de grupos carbonatos diferentes. Cada átomo de carbono é ligado a três átomos de oxigênio, estando este conectado a dois átomos de cálcio e a um átomo de carbono[10]. A Figura 2.3 ilustra a configuração dos átomos de cálcio.

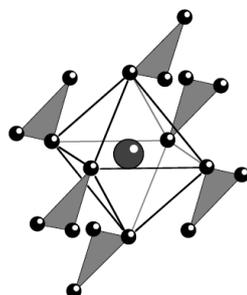


Figura 2.3: Átomo de cálcio e seus oxigênios vizinhos.

2.1.2 Aragonita

Uma das mais comuns transições de fase do $CaCO_3$ é a transformação de aragonita em calcita.

A aragonita é o segundo polimórfico do carbonato de cálcio de maior relevância ambiental, científica e tecnológica. Na natureza é encontrada em grande parte nas conchas de moluscos, corais, sendo o principal constituinte das pérolas.

Em 1797, a aragonita foi descoberta e identificada na Espanha em uma localidade chamada, Aragón. Sendo menos estável que a calcita, a aragonita leva vários milhões de anos em condições ambiente de pressão e temperatura até transformar-se na fase mais estável do $CaCO_3$, a calcita. A Figura 2.4 mostra alguns cristais de aragonita.



Figura 2.4: Cristais de Aragonita.

Apresentando estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial $Pm\bar{c}n$, a aragonita tem densidade de $2,93\text{ g/cm}^3$ e comumente ocorre na forma hialina[14, 2]. A Figura 2.5 mostra a estrutura da aragonita. As esferas verdes representam os átomos de cálcio, enquanto as vermelhas e cinzas os átomos de oxigênio e carbono, respectivamente.

Os parâmetros de rede da aragonita, são: $a = 7.96\text{ \AA}$, $b = 5.74\text{ \AA}$, $c = 4.96\text{ \AA}$, e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [17]. Sua cela unitária contém quatro moléculas de $CaCO_3$ totalizando 20 átomos por cela unitária[2].

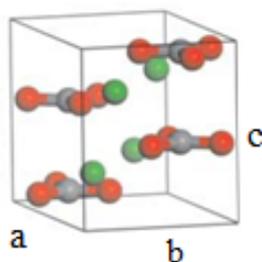


Figura 2.5: Estrutura cristalina da aragonita (cela unitária).

2.1.3 Vaterita

A mais instável das fases cristalinas do $CaCO_3$ em condições ambiente, também é a que menos conhecemos. Várias são as controvérsias existentes sobre a estrutura da cela unitária, grupo espacial e orientação do grupo carbonato da vaterita.

Os primeiros a determinar a estrutura cristalina da vaterita por difração de raios-X foram Meyer e Kamhi. Meyer em 1959, propôs uma cela unitária ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ e parâmetros de rede dados, por: $a = 4.13 \text{ \AA}$, $b = 7.15 \text{ \AA}$, $c = 8.48 \text{ \AA}$. Kamhi em 1963, apresentou uma estrutura hexagonal com grupo espacial $P6_3/mmc$ e parâmetros de rede, $a = 4.13 \text{ \AA}$ e $c = 8.49 \text{ \AA}$ [3].

As duas estruturas propostas para a vaterita são bem parecidas no que diz respeito as dimensões da cela unitária, surgindo fortes divergências nas posições dos átomos e, principalmente na configuração do grupo carbonato.

A vaterita raramente é encontrado na natureza, mas tem sido identificada em tecidos de reparação de gastrópodes jovens, cálculos biliares e cálculos urinários.

Sua escassez no meio ambiente quando comparada com os outros dois polimorfos do $CaCO_3$, calcita e aragonita, pode ser devido à sua instabilidade em presença de água[18]. Em meio aquoso a vaterita pode sofrer uma transformação de fase dando origem a aragonita ou calcita. À temperatura ambiente e entre 20 à 25h, a vaterita pode transformar-se em calcita e em temperaturas maiores ($\sim 60^\circ\text{C}$) no intervalo de 60 min, em aragonita[19].

Apresentando propriedades únicas em relação as outras fases do $CaCO_3$, como alta área específica, alta dispersão, alta solubilidade e pequena gravidade específica e sendo extremamente rara em sedimentos e rochas, a vaterita é das três formas do $CaCO_3$ a mais simples de se precipitar em laboratório.

2.2 Propriedades Eletrônicas do $CaCO_3$

Sabemos que as propriedades apresentadas pelos sólidos cristalinos estão estritamente relacionadas à distribuição espacial dos seus elétrons. Os elétrons arranjam-se em um átomo isolado em sete níveis discretos de energia, representados pelas letras K, L, M, N, O, P e Q, e quatro subníveis, s, p, d e f. Nas camadas mais externas encontram-se os elétrons mais fracamente ligados ao núcleo, denominados elétrons de valência, que participam das ligações entre os átomos e influenciam nas principais propriedades físicas e químicas dos sólidos.

Enquanto no estado gasoso as moléculas são consideradas isoladas, a mesma consideração quando aplicada aos sólidos conduzirá a erros gravíssimos em qualquer teoria da matéria. A distância média entre moléculas em um gás é grande em comparação com tamanho das mesmas, por isso suas moléculas são consideradas isoladas umas das outras. Já os sólidos, apresentam separação entre moléculas (íons) comparável ao tamanho molecular (do raio iônico) e com forças de ligação entre elas da mesma ordem de grandeza dos átomos que a formam.

Quando os átomos são aproximados a fim de formar o sólido, os níveis de energia de cada átomo interagem com os de seus vizinhos, dando origem às bandas eletrônicas ou bandas de energia.

As bandas de energia consistem no conjunto de níveis de energia permitidos aos elétrons nos sólidos, sendo as zonas energeticamente proibidas denominadas, *gaps*.

De forma geral, somente as duas bandas de maior energia possíveis aos elétrons são as responsáveis pelas várias propriedades dos sólidos. A banda de valência é a

que apresenta mais baixa energia e, geralmente, encontra-se preenchida ou semi-preenchida, enquanto a banda de condução com maior energia geralmente está completamente vazia ou quase vazia.

A propriedade que nos permite classificar um material em condutor, semicondutor ou isolante, é a energia E_g do *gap*. Compostos como o diamante ($E_g = 5,2 eV$), silício ($E_g = 1,09 eV$) e o estanho cinza ($E_g = 0,08 eV$), são classificados, respectivamente, como isolante, semicondutor e condutor [6].

A seguir, faremos uma revisão da literatura dos principais resultados experimentais e teóricos do $CaCO_3$ nas fases calcita, aragonita e vaterita, no âmbito das propriedades eletrônicas dos mesmos.

2.2.1 Calcita

Os Métodos computacionais como *ab initio*, métodos empíricos e semi-empíricos, estão entre as ferramentas computacionais mais utilizadas atualmente na investigação das propriedades dos sólidos. As frequências vibracionais em moléculas, estruturas químicas e cálculos das bandas de energia em sólidos, são algumas das propriedades possíveis de se obter por meio de métodos computacionais.

A partir de cálculos *ab initio*, Skinner *et al.* [20], estimaram a energia do *gap* indireto da calcita como sendo, $E_{g(D \rightarrow Z)} = 4.4 \pm 0.35 eV$, o que sugere ser a calcita um material isolante.

A Figura 2.6 mostra a estrutura das bandas de energia da calcita para o intervalo de energia compreendido entre -25 à $15 eV$. Os cálculos realizados por Skinner *et al.* [20] para a construção do conjunto de bandas do gráfico foram efetuados na direção de mais alta simetria da primeira zona de Brillouin, na qual os pontos que a definem no espaço recíproco são dados por $A(0.5, 0.0, 0.0)$, $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0)$, $Z(0.5, 0.5, 0.5)$ e $D(0.5, 0.5, 0.0)$.

Analisando o gráfico da Figura 2.6 observamos quatro bandas de energia abaixo

da energia de Fermi (E_F) onde a banda de menor energia, aproximadamente em $-20 eV$, apresenta características do $O 2s$. Os estados $3p$ do Ca são ilustrados pela banda logo abaixo da energia de $-15 eV$.

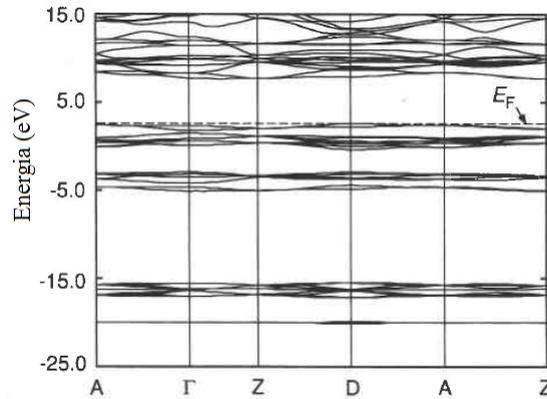


Figura 2.6: Bandas de energia da calcita [1].

As ligações dentro do grupo carbonato estão representadas pela banda de $-4 eV$, na qual o processo de hibridização dos estados $O 2s$, $O 2p$, $C 2s$ e $C 2p$ ocorrem[20]. Por último, a banda imediatamente abaixo da energia de Fermi tem essencialmente características $O 2p$ exceto por uma leve mistura de estados $Ca 4p$ e $3d$ [20].

Experimentalmente, o *gap* de energia pode ser obtido pela espectroscopia por perda de energia de elétrons refletidos, experimento mais conhecido pelas siglas, REELS (*Reflection Electron Energy-loss Spectroscopy*). Baer *et al.* [21], utilizando REELS, encontraram a energia do *gap* indireto da calcita como sendo $6.0 \pm 0.35 eV$, valor bem acima do resultado obtido por cálculos de primeiros princípios realizados por Skinner *et al.* [20]. Para maiores detalhes sobre o método experimental REELS consulte a referência [22].

Um dos estudos posteriores ao trabalho de Skinner *et al.* [20] apresenta o *gap* indireto da calcita como sendo de $5.07 eV$ [1]. Esse resultado está em concordância

bem maior com o dado experimental fornecido por Baer *et al.* [21], uma vez que diminui substancialmente o erro de 27% dos cálculos de Skinner *et al.* [20].

Para não distanciarmos dos objetivos do presente trabalho não será feita uma discussão com respeito a discrepância dos resultados de Skinner *et al.* [20], Baer *et al.* [21] e Medeiros *et al.* [1] para o valor do *gap* de energia indireto da calcita. Para maiores informações sobre esse tópico, consulte os referentes artigos.

2.2.2 Aragonita

A Teoria do Funcional Densidade (DFT) dentro da aproximação de densidade local (LDA) e da aproximação do gradiente generalizado (GGA), foi utilizada por Medeiros *et al.* [2], a fim de se estudar a estrutura eletrônica da aragonita.

A Figura 2.7 mostra o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução para a aragonita, na qual as linhas pontilhadas dizem respeito à aproximação LDA e as linhas sólidas são relativas à aproximação GGA.

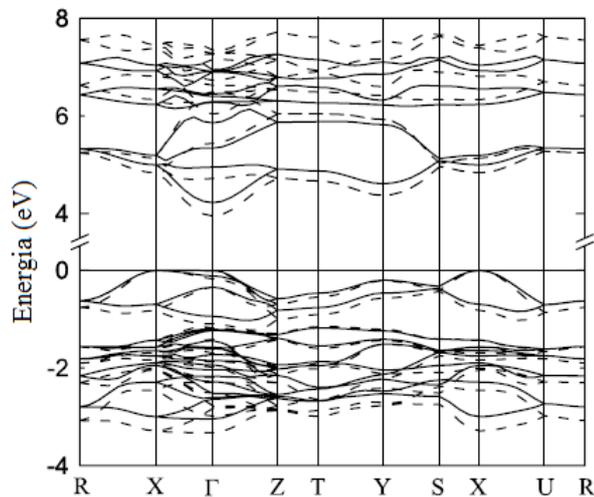


Figura 2.7: Bandas de energia da aragonita [2].

O máximo da banda de valência tanto na aproximação GGA, quanto na LDA estão no ponto X , e ambos apresentam um máximo secundário não-degenerado em

Γ . Para a aproximação GGA o ponto Γ está a 38 MeV abaixo do ponto máximo da banda de valência e na aproximação LDA, Γ está a 124 MeV abaixo do máximo. As bandas entre -3 eV à 0 eV, originam-se principalmente dos estados do $O - 2p$.

Essa pequena diferença de energia apresentada acima, em ambos os níveis de cálculos, impossibilita qualquer conclusão definitiva se o $CaCO_3$ na fase aragonita é um material de *band gap* direto ou indireto[2].

Para as energias de 4 eV à 6 eV a banda de condução é formada pela mistura dos orbitais $C - 2p$ e $O - 2p$, enquanto que entre 6 e 8 eV, as bandas de energia são formadas por níveis desocupados do $Ca - 3d$. Nas duas aproximações como podemos ver na Figura 2.7, o mínimo da banda de condução encontra-se em Γ .

2.2.3 Vaterita

Como já foi mencionado em tópicos anteriores existem várias controvérsias sobre a estrutura cristalina da vaterita. Para o estudo básico da estrutura de bandas do $CaCO_3$ na fase vaterita, adotaremos a estrutura cristalina ortorrômbica proposta por Meyer em 1959.

A estrutura eletrônica de bandas da vaterita é representada na Figura 2.8, sendo a banda de valência compreendida entre 0 e -4 eV e a banda de condução de 0 à 8 eV. As linhas pontilhadas dizem respeito à aproximação DFT-LDA e as linhas sólidas são relativas à aproximação DFT-GGA.

A banda de valência apresenta forte contribuição dos orbitais $O - 2p$, sendo as bandas de condução acima de 6 eV, originária essencialmente dos orbitais $Ca - 3d$ e $C - 2p$.

Tanto na aproximação DFT-LDA, quanto na DFT-GGA, sugerem que a vaterita é um isolante de grande *gap* direto, com o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrendo no ponto Γ , com $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{LDA} = 4.68$ eV e $E_{G(\Gamma \rightarrow \Gamma)}^{GGA} = 5.07$ eV[3].

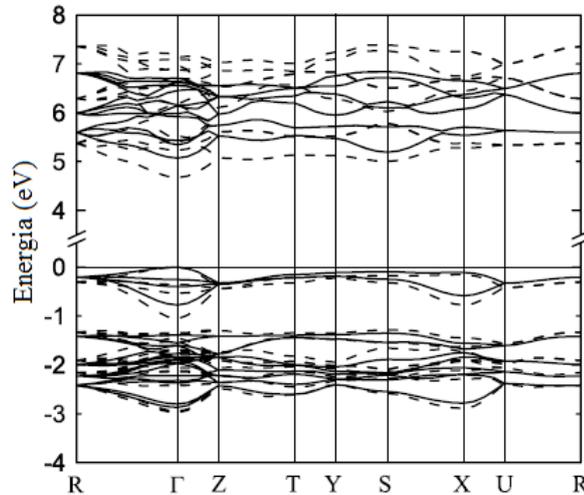


Figura 2.8: Bandas de energia da vaterita [3].

2.3 Propriedades Ópticas do $CaCO_3$

O carbonato de cálcio juntamente com o quartzo (SiO_2) e outros vários materiais são minerais de grande relevância científica e tecnológica devido suas extraordinárias propriedades ópticas.

A calcita é um cristal uniaxial negativo de ocorrência natural apresentando forte birrefringência e transmissão em ampla faixa espectral (200 - 5000 nm), fato que a torna largamente utilizada na construção de instrumentos científicos de alto nível, sendo também explorada por grandes indústrias, como as de tinta e papel a fim de melhorar a qualidade de seus produtos.

Sabemos que uma das várias maneiras de obtermos luz polarizada é por meio da dupla refração, fenômeno que é exibido de maneira notável pela calcita. A dupla refração ocorre quando um raio de luz cruza um meio anisotrópico refratando-se e desdobrando-se em dois raios distintos que vibram em planos perpendiculares entre si denominados extraordinário (e) e ordinário (o). Os índices de refração da calcita são dados, por: $n_o = 1.658$ e $n_e = 1.486$.

Diversos trabalhos como o publicado por Kathleen et al. [23] buscam aprimorar cada vez mais as propriedades ópticas da calcita. Nesse trabalho em particular, os autores a fim de obter melhores índices de refração para calcita recobriram as partículas da mesma com carbonato de zinco ($ZnCO_3$), obtendo assim, um aumento no índice de refração com a razão Zn/Ca .

Medeiros *et al.* [2, 3, 1] estudaram as propriedades ópticas e eletrônicas dos três polimorfos cristalinos do carbonato de cálcio usando cálculos *ab initio*. Um dos principais resultados obtidos por Medeiros *et al.* com respeito as propriedades ópticas do carbonato de cálcio foi sua absorção óptica. O gráfico da Figura 2.9 representa a curva de absorção óptica da calcita onde podemos observar claramente dois regimes de absorção.

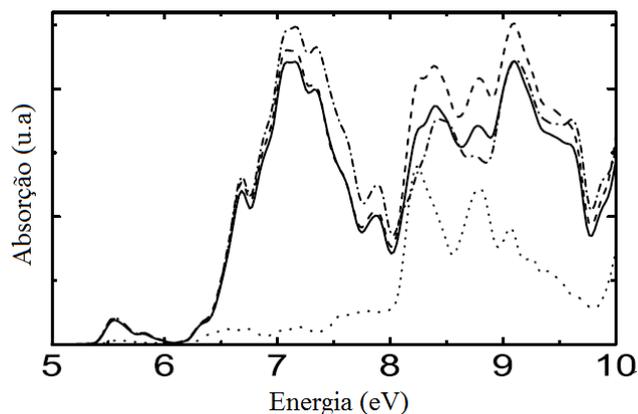


Figura 2.9: Absorção óptica da Calcita [1].

A linha tracejada na Figura 2.9 representa a absorção com a radiação incidente na direção 101, a pontilhada na direção 001 e a tracejada-pontilhada na direção 010.

O primeiro regime de absorção corresponde a energia abaixo de $6.5 eV$. Observamos o início da absorção a partir de $5.5 eV$ com predominância de transições entre as bandas de valência do $O - 2p$ e a banda de condução do $C - 2p$. Acima de $6.5 eV$, no segundo regime de absorção, as transições entre os estados de valência *tipo - p* e

$Ca - 3d$ prevalecem.

Os índices de refração dos outros dois polimorfos do carbonato de cálcio são dados, por: $n_o = 1.68$ e $n_e = 1.53$ para a aragonita e $n_o = 1.55$ e $n_e = 1.65$ para a vaterita.

Os gráficos de absorção de acordo com os trabalhos de Medeiros *et al.* [2, 3], para a aragonita e vaterita (para a vaterita o gráfico também fornece a absorção para a radiação incidente nas direções 110 e 100, tracejado-curto e pontilhado-curto, respectivamente) são mostrados nas Figuras 2.10 e 2.11, respectivamente).

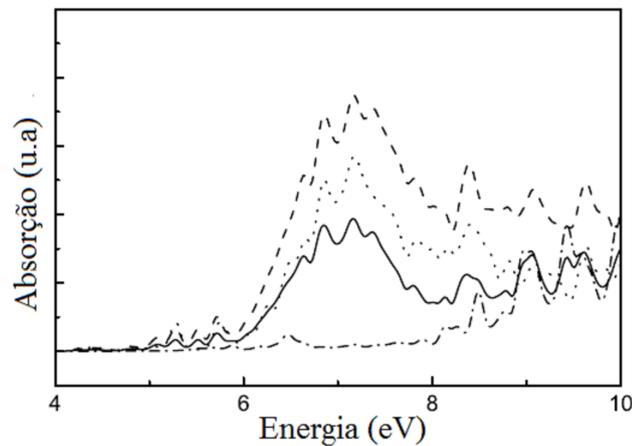


Figura 2.10: Absorção óptica da Aragonita [2].

Como podemos observar nas Figuras 2.10 e 2.11, a intensidade da absorção é muito fraca para energias menores do que 6 eV devido a regra de seleção que proíbe as transições de dipolo $p \rightarrow p$. Para maiores informações sobre a absorção óptica da aragonita e da vaterita consulte os artigos [2, 3].

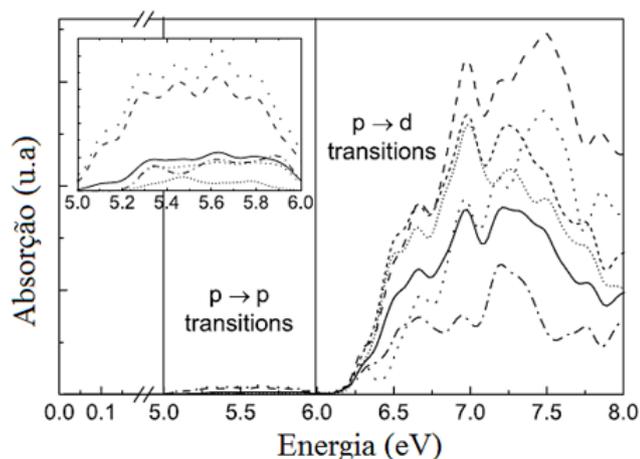


Figura 2.11: Absorção óptica da Vaterita [3].

2.4 Propriedades Vibracionais do $CaCO_3$

Diversos fenômenos apresentados pela matéria podem ser explicados de forma satisfatória a partir do estudo das propriedades vibracionais dos materiais. Experimentalmente, as duas principais técnicas utilizadas a fim de determinar o espectro vibracional de sólidos, líquidos e gases, é a espectroscopia Raman e a espectroscopia na região do infravermelho.

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de luz proveniente de um laser, que ao incidir sobre a amostra interage com suas moléculas, de tal forma, que os fótons incidentes sofrem espalhamento inelástico. O efeito Raman foi previsto pelo físico teórico austríaco Adolf Smeikal em 1923 e descoberto experimentalmente pelo físico indiano Raman em 1928.

Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman são complementados e enriquecidos pelos dados da espectroscopia na região do infravermelho. Fisicamente os dois processos, o efeito Raman e a espectroscopia no infravermelho, são diferentes.

A espectroscopia no infravermelho consiste em incidir radiação na frequência do infravermelho sobre a amostra, e em seguida, observar qual fração da radiação

incidente é absorvida pela amostra com uma energia particular.

A calcita apresenta 30 modos vibracionais que podem ser classificados, como: $1A_{1g} + 4E_g$ (Ativo no Raman), $4A_{2u} + 5E_u$ (Ativo no Infravermelho), $1A_{2u} + 1E_u$ (Modo acústico), $3A_{2g} + 2A_{1u}$ (Modo inativo). Enquanto a aragonita, apresenta 60 modos vibracionais, dados por: $9A_{1g} + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 9B_{3g}$ (Ativo no Raman), $8B_{1u} + 8B_{2u} + 5B_{3u}$ (Ativo no infravermelho), $6A_{1u}$ (Inativo), $1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$ (Modo acústico).

Muita controvérsia ainda existe sobre o espectro de infravermelho da vaterita uma vez que a sua estrutura cristalina ainda está em intenso debate na comunidade científica global. A principal divergência é sobre a localização do íon carbonato, CO_3^{2-} , o que interfere significativamente na análise dos resultados de Raman e infravermelho.

As Figuras 2.12 e 2.13 mostram os espectros de infravermelho e de Raman dos três polimorfos do carbonato de cálcio, respectivamente.

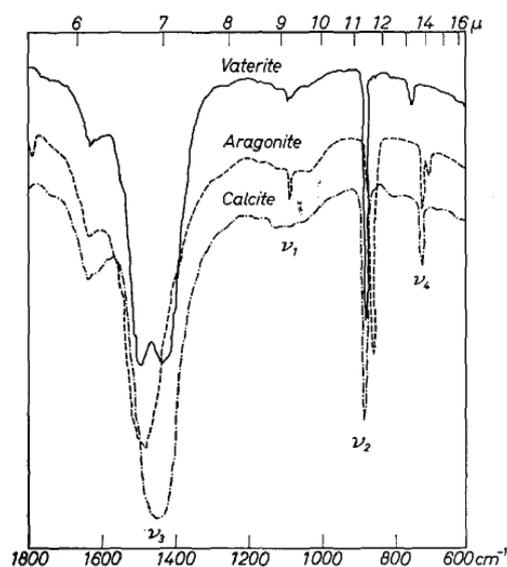


Figura 2.12: Espectro de Infravermelho dos polimorfos de carbonato de cálcio [4].

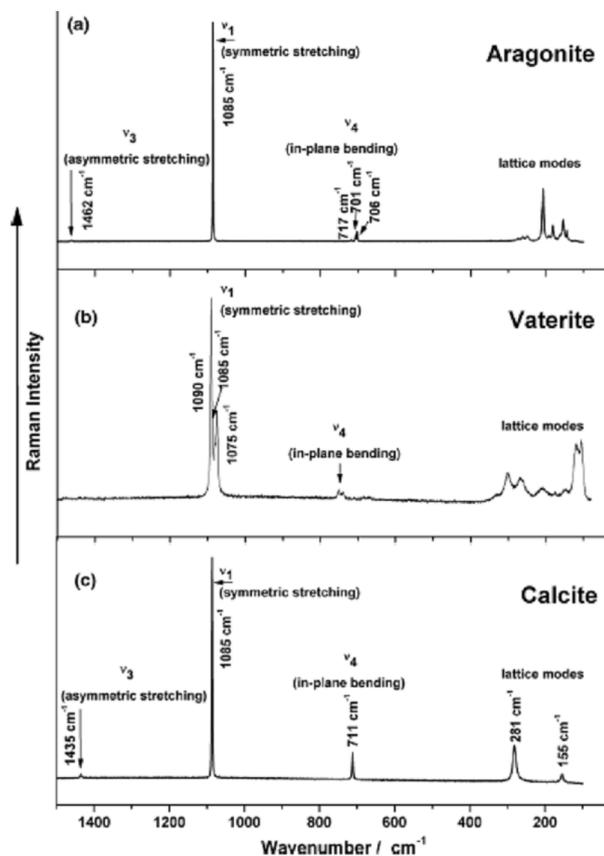


Figura 2.13: Espectro Raman dos polimorfos de carbonato de cálcio [5].

2.5 Difração de raios-X

O estudo da estrutura cristalina dos materiais é de grande relevância para a compreensão das propriedades dos mesmos, sendo a difração de raios-X a técnica experimental mais utilizada na sua investigação.

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), descobriu um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda em torno de 1Å , a qual denominou de raios-X por desconhecer sua natureza. Esse tipo de radiação é produzido por um feixe de elétrons de alta energia ao colidir com um dado alvo, dando origem ao espectro contínuo de raios-X e ao espectro de linhas de raios-X

característico do material que constitui o alvo.

Sendo os espaçamentos interatômicos da matéria cristalina da ordem de um angström, o que coincide com o comprimento de onda dos raios-X, podemos utilizar essa onda eletromagnética a fim de desvendarmos os arranjos cristalinos formadores da matéria.

O experimento de difração de raios-X consiste na interação entre o feixe incidente de raios-X e os elétrons dos átomos que constituem o material e a posterior detecção e análise dos raios refratados pela amostra.

Foi o físico australiano William Lawrence Bragg (1890 - 1971) em 1913, quem forneceu uma explicação simples para a difração de raios-X por cristais.

Bragg, explicou o fenômeno da difração de raios-X considerando um cristal formado por planos paralelos de íons separados por uma distância d . As condições para um pico pronunciado na intensidade de radiação espalhada eram: 1) que os raios-X devem ser refletidos de forma especular pelos íons em qualquer um dos planos e 2) que os raios refletidos a partir de sucessivos planos devem interferir construtivamente. Os raios refletidos de forma especular a partir de ângulos adjacentes são apresentados na Figura 2.14. A diferença de caminho entre os dois raios é exatamente $2d \sin\theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Para que os raios interfiram construtivamente, essa diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, que conduz à celebrada condição de Bragg [6]:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta . \quad (2.1)$$

A Figura 2.15 mostra o padrão de difração de raios-X das três fases do carbonato de cálcio.

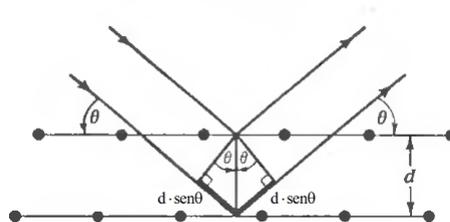


Figura 2.14: Reflexão de Bragg [6]

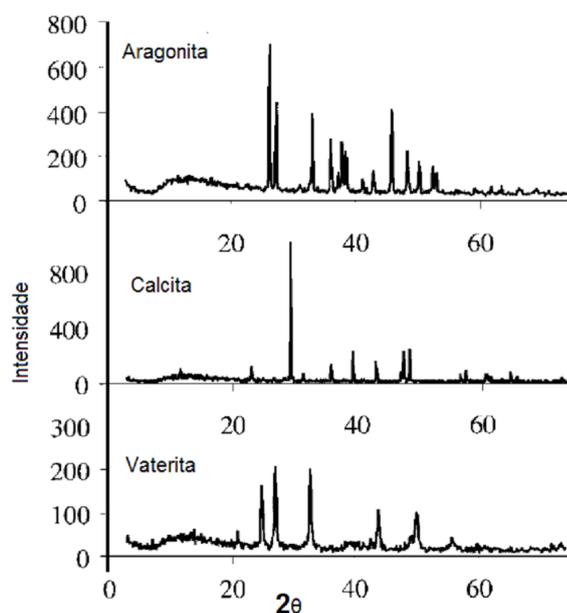


Figura 2.15: Padrão de raios-X dos três polímeros do $CaCO_3$ [7]

2.6 Espectroscopia no Infravermelho

Assim como os raios-X que vimos no tópico passado a radiação no infravermelho é um tipo de onda eletromagnética. No espectro eletromagnético ela está compreendida em comprimentos de onda de aproximadamente 780 a 1×10^6 nm, podendo ser dividido do ponto de vista de aplicações e instrumentação, em infravermelho próximo (NIR, do inglês Near Infrared), médio (MID, do inglês Middle Infrared) e

distante (FAR, do inglês Far Infrared).

Tabela 2.1: Regiões Espectrais do Infravermelho

Região Espectral	Comprimento de Onda (nm)
NIR	780 a 2.500
MID	2.500 a 50.000
FAR	50.000 a 1.000.000

A radiação infravermelha foi descoberta pelo astrônomo inglês William Herschel em 1800, e por volta de 1900, William Coblentz, físico americano que deu importantes contribuições à espectroscopia, obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor.

Com a radiação eletromagnética na faixa do infravermelho somos capazes de observar as transições vibracionais das moléculas, sendo a absorção dessa radiação a maneira mais comum de obtermos os espectros de infravermelho, sendo possível observar também espectros de emissão.

Para uma dada molécula ser sensível a radiação infravermelha o momento de dipolo elétrico da molécula deve variar durante a vibração.

Por volta da década de 1960, a tecnologia de obtenção dos espectros de infravermelho desenvolveu-se de forma significativa a partir da criação dos espectrômetros interferométricos utilizando transformada de Fourier. Em comparação com os antigos instrumentos que realizavam a varredura de forma extramamente lenta, os espectrômetros interferométricos utilizando transformada de Fourier permitem obter considerável região espectral de uma só vez em um tempo bem menor que os antigos instrumentos.

2.7 Dinâmica da Rede Cristalina

As propriedades físicas dos sólidos, de forma geral, podem ser divididas entre aquelas que são determinadas pelos elétrons e aquelas devido ao movimento dos átomos ou íons em torno de suas posições de equilíbrio. As propriedades físicas como a expansão térmica, a temperatura de fusão e o calor específico são alguns dos exemplos de fenômenos que não podem ser compreendidos considerando uma rede cristalina estática.

Com o intuito de se estudar a dinâmica da rede cristalina duas suposições básicas necessitam ser consideradas: a primeira é que os átomos ou íons oscilam em torno de um sítio da rede de Bravais (posição de equilíbrio) e a segunda é que os deslocamentos dessas posições de equilíbrio sejam pequenos em comparação aos espaçamentos interatômicos (interiônicos). A primeira suposição afirma que a rede de Bravais ainda encontra-se presente, sendo que agora ela descreve a configuração atômica (iônica) média no lugar da instantânea. A suposição seguinte conduz a simples e poderosa teoria da aproximação harmônica, da qual precisos resultados quantitativos podem ser obtidos com excelente concordância com os resultados experimentais.

É sabido que existem algumas propriedades dos sólidos que não estão de acordo com a aproximação harmônica, sendo necessário utilizar uma teoria anarmônica ou até mesmo uma teoria quântica dos sólidos para elucidá-las.

A seguir, iremos discutir a cadeia linear monoatômica, a cadeia linear diatômica e, por fim, trataremos dos fônons que são os quanta de um modo normal de vibração.

2.7.1 Cadeia Linear Monoatômica

Como protótipo de um sólido unidimensional vamos considerar uma cadeia linear de N átomos idênticos ligados por molas de constante elástica k , na qual, a

distância de equilíbrio entre os átomos é a (ver Figura 2.16).



Figura 2.16: Modelo de um sólido unidimensional.

Considerando que a interação existente entre os constituintes do sistema ocorre somente entre os vizinhos mais próximos, um dado átomo ou íon na posição x_n , experimenta uma força igual a:

$$F = m \ddot{x}_n = k(x_{n+1} - x_n) - k(x_n - x_{n-1}) = k(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n). \quad (2.2)$$

Uma vez determinada a força, a equação de movimento pode ser escrita, como:

$$m \frac{d^2 \ddot{x}_n}{dt^2} = k(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n). \quad (2.3)$$

Se estivéssemos interessados em oscilações em um meio contínuo suas soluções seriam da forma:

$$u(x, t) = u_0 e^{i(qx - \omega t)}, \quad (2.4)$$

onde q e x representam, respectivamente, o vetor de onda e uma variável contínua do sistema.

Para um conjunto discreto de átomos ou íons os deslocamentos só possuem significado nas posições dos mesmos, ou seja, em $x_n = na$, onde n é um número inteiro. As soluções que estamos procurando são da forma:

$$x_n = x_n^0 e^{i(qna - \omega t)}. \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) na equação de movimento, obtemos a chamada relação de dispersão:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4k}{m}} \left| \text{sen} \left(\frac{qa}{2} \right) \right|. \quad (2.6)$$

Como a equação (2.6) é uma equação periódica os únicos valores de q que apresentam significado físico estão na primeira zona de Brillouin, ou seja, no intervalo entre $\pm \frac{\pi}{a}$.

Para o caso limite de longos comprimentos de onda ($qa \ll 1$ ou $\lambda \gg a$), teremos:

$$\omega = qa \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (2.7)$$

A Figura 2.17 mostra o gráfico da equação (2.6). Na região de $q \ll 1/a$ ou $\lambda \gg a$, a propagação da onda é semelhante a propagação de uma onda sonora em um meio contínuo com ω sendo diretamente proporcional a q .

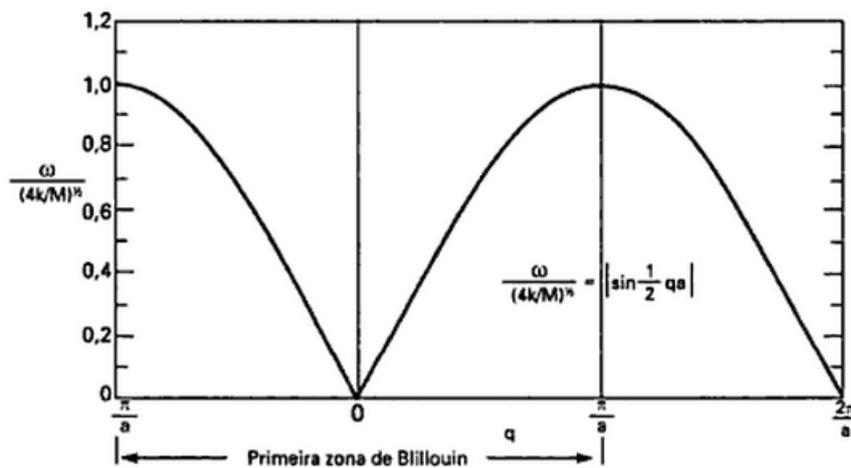


Figura 2.17: Gráfico de $\omega(q)$.

Sendo $v_g = d\omega/dq$ a denominada velocidade de grupo, para o nosso caso, temos que v_g , é dada por:

$$v_g = a \sqrt{k/m} = \omega/q. \quad (2.8)$$

O mesmo resultado acima pode ser encontrado a partir da teoria que descreve a propagação de ondas acústicas em meios contínuos. Assim, esse modo normal de vibração da rede, onde ω é proporcional a q no limite de grandes comprimentos de onda é denominado modo acústico de vibração.

2.7.2 Cadeia Linear Diatômica

Diversos importantes materiais apresentam estruturas de dois átomos por cela primitiva, entre eles, podemos destacar o *NaCl* e o diamante como os mais relevantes.

No presente tópico consideraremos uma cadeia linear diatômica com átomos de massas m_1 e m_2 e constante elástica k , na qual a relação de dispersão apresenta dois ramos conhecidos como ramo acústico e ramo óptico.

Sendo u_n e v_n os deslocamentos das massas m_1 e m_2 , respectivamente, podemos escrever as duas equações de movimento como:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_n &= k(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ m_2 \ddot{v}_n &= k(u_{n+1} + u_n - 2v_n). \end{aligned} \quad (2.9)$$

As equações acima, como já vimos no tópico anterior, apresentam soluções da forma:

$$\begin{aligned}u_n &= u e^{i(nqa - \omega t)} \\v_n &= v e^{i(nqa - \omega t)}.\end{aligned}\tag{2.10}$$

Substituindo as equações (2.10) nas equações (2.9) encontramos a equação de quarto grau abaixo:

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2k(m_1 + m_2)\omega^2 + 2k^2[1 - \cos(qa)] = 0.\tag{2.11}$$

Para $qa \ll 1$, ou seja, no limite de longos comprimentos de onda, as raízes da equação 2.11, tornam-se:

$$\omega^2 = \frac{k/2}{m_1 + m_2} q^2 a^2\tag{2.12}$$

e

$$\omega^2 = 2k\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right).\tag{2.13}$$

A equação (2.12) representa o ramo acústico, enquanto a equação (2.13) representa o ramo óptico.

No modo acústico de vibração os átomos movem-se juntos produzindo as vibrações acústicas de longos comprimentos de onda, enquanto no modo óptico os átomos com massas diferentes vibram uns contra os outros e caso apresentem cargas elétricas opostas é possível excitar este movimento através de ondas eletromagnéticas.

Nas fronteiras da primeira zona de Brillouin, ou seja, em $q = \pm\pi/a$, teremos:

$$\omega^2 = \frac{2k}{m_1} \quad (2.14)$$

e

$$\omega^2 = \frac{2k}{m_2}, \quad (2.15)$$

o que sugere um hiato entre os ramos óptico e acústico de forma análoga ao que ocorre ao elétron em um potencial periódico. A Figura 2.18 resume os dois modos vibracionais estudados.

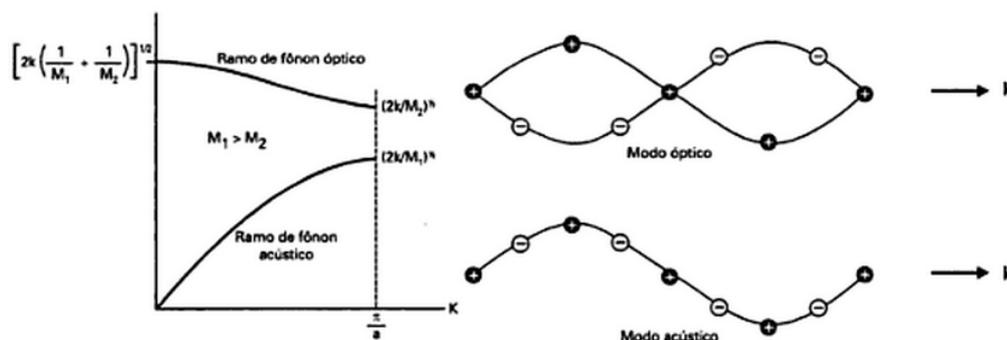


Figura 2.18: Modos óptico e acústico de uma rede linear diatômica.

2.7.3 Fônons

Assim como existe os quanta do campo de radiação, os fótons, as vibrações elásticas dos sólidos podem ser quantizadas dando origem aos fônons.

Um fônon com frequência $\omega(q)$ é denominado o quantum de um modo normal de vibração de energia $\hbar\omega(q)$. Logo, sabendo que um sólido pode ser modelado como

um conjunto de osciladores harmônicos e que cada modo normal de vibração pode ser encarado como um fônon, temos que a energia total dos fônons é dada por:

$$E = \sum_q \hbar\omega(q) \left(n_q + \frac{1}{2} \right), \quad (2.16)$$

onde n_q é o número de fônons.

2.8 Função Dielétrica

A função dielétrica, representada pelo símbolo ϵ , determina a resposta do sistema a um campo eletromagnético externo sendo de grande importância na compreensão dos modos eletromagnéticos acoplados.

De forma geral, a função dielétrica relaciona o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}(\vec{r}, t)$ com o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}', t')$, podendo ser escrita para um meio com invariância translacional, como:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int \epsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') d^3r' dt'. \quad (2.17)$$

Duas observações devem ser feitas sobre a equação (2.17). Primeiramente, o ϵ é um tensor de ordem 2 que pode transformar-se em um escalar dependendo do meio no qual estamos estudando. Para um meio anisotrópico, por exemplo, onde nem sempre os vetores \vec{D} e \vec{E} apresentam a mesma direção, a função dielétrica tem a forma de uma matriz na qual representa um tensor. A segunda observação, diz respeito ao fato de que a função dielétrica depende de $(\vec{r} - \vec{r}')$ e não de \vec{r} e \vec{r}' separadamente.

A equação (2.17) pode ser reescrita de forma mais conveniente em termos da sua transformada de Fourier para o vetor de onda \vec{k} com frequência ω , como:

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega), \quad (2.18)$$

dessa forma, ϵ é em geral uma função de \vec{k} e ω .

Considerando uma rede diatômica com massas m_1 e m_2 como modelo, estamos interessados agora na determinação da função dielétrica de um cristal iônico, na qual, o vetor polarização \vec{P} para esse sistema é dado, por:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\alpha \vec{u} + \chi \vec{E}). \quad (2.19)$$

Na equação acima χ é a susceptibilidade eletrônica, \vec{u} o vetor deslocamento relativo das massas m_1 e m_2 , \vec{E} o campo elétrico macroscópico médio (obtido a partir da média do campo local \vec{E}_{loc} sobre todas as celas unitárias) e α uma constante de proporcionalidade que depende da dinâmica da rede diatômica.

A equação de movimento para o vetor deslocamento \vec{u} é dada, por:

$$(-\omega^2 - i\omega\Gamma)\vec{u} = -\omega_T^2 \vec{u} + \beta \vec{E}_{loc}, \quad (2.20)$$

onde Γ é um fator de amortecimento e ω_T diz respeito a frequência transversal óptica (TO) dos fônons.

Sendo a relação entre \vec{E} e \vec{E}_{loc} linear a equação (2.20) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$(\omega^2 + i\omega\Gamma)\vec{u} = \omega_T^2 \vec{u} - \gamma \vec{E}. \quad (2.21)$$

Ao reescrever a equação (2.19) em uma forma mais conveniente usando a equação (2.21) temos que o vetor \vec{P} , fica:

$$\vec{P} = \epsilon_0[\alpha\gamma(\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)^{-1}\hat{u} + \chi\vec{E}], \quad (2.22)$$

onde \hat{u} é o vetor unitário na direção do deslocamento \vec{u} .

Usando a expressão, $\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0\epsilon(\omega)\vec{E}$, a fim de encontrar a função dielétrica, temos que $\epsilon(\omega)$ assume a forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right], \quad (2.23)$$

onde $\epsilon_\infty = 1 + \chi$ e $\omega_L^2 - \omega_T^2 = \alpha\gamma/\epsilon_\infty$.

Na equação 2.23, ϵ_∞ e ω_L são, respectivamente, a constante dielétrica de alta frequência e a frequência dos fônons longitudinais (LO). Quando consideramos o fator de amortecimento igual a zero a equação (2.23) torna-se igual a:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left[\frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right]. \quad (2.24)$$

A Figura 2.19 mostra o gráfico da função dielétrica para um cristal iônico definido pela equação (2.24) como função da frequência reduzida (ω/ω_T). Consideramos aqui, $\epsilon_\infty = 1$ e $\omega_L/\omega_T = 2$.

Para frequências nulas o valor de $\epsilon(\omega)$ é igual a:

$$\epsilon(0) = \epsilon_\infty (\omega_L^2/\omega_T^2), \quad (2.25)$$

sendo essa expressão conhecida como a relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST).

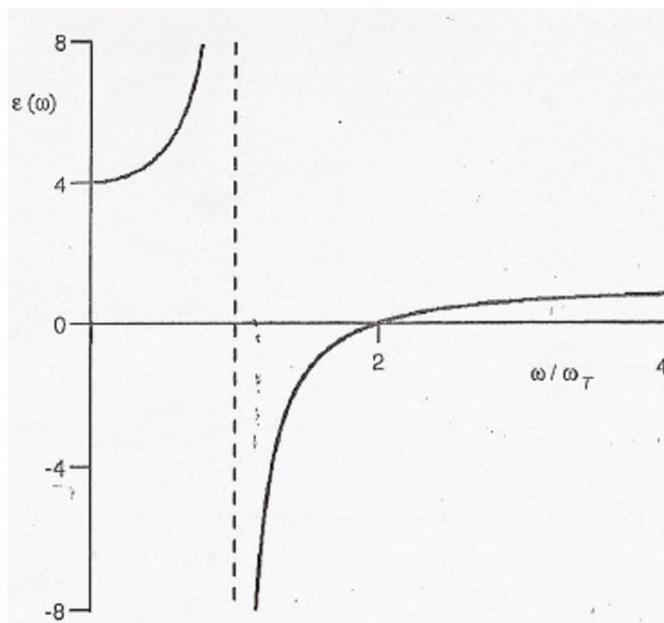


Figura 2.19: Comportamento da função dielétrica para um cristal iônico com $\Gamma = 0$.

2.9 Teoria de Meio Efetivo

A teoria de meio efetivo (TME) tem sido estudada desde 1892 por vários cientistas, tais como Lord Rayleigh, Lorentz, Maxwell-Garnett e Bruggeman.

Com a TME é possível descrever a resposta de um dado material a campos eletromagnéticos em termos de quantidades macroscópicas como, por exemplo, a permissividade ou a permeabilidade do meio em estudo.

Os materiais compósitos, ou seja, os materiais compostos por uma fase contínua chamada de matriz e uma classe dispersa chamada reforço ou modificador, apresentam propriedades únicas devido a combinação de substâncias de funções dielétricas distintas [24].

Ao considerar a interação da radiação eletromagnética com os materiais compósitos

não é conveniente considerar a interação da radiação com cada partícula individualmente. Dessa forma, quando o tamanho das partículas que constitui o material for bem menor que o comprimento de onda da radiação incidente, podemos tratar o sistema como sendo formado por um único meio com função dielétrica descrita por uma teoria de meio efetivo.

As duas principais teorias de meio efetivo são as teorias de Maxwell-Garnett (1904) e Bruggeman (1935) que podem ser aplicadas nas mais diversas situações.

A teoria de Maxwell-Garnett é aplicada na descrição das propriedades ópticas de materiais compostos de baixa concentração de partículas esféricas distribuídas uniformemente numa matriz dielétrica hospedeira, na qual não considera-se a interação entre as partículas. Partículas de outros formatos também são consideradas pela teoria de Maxwell-Garnett.

A teoria de Bruggeman aplica-se a sistemas com concentrações maiores e considera cada partícula da mesma maneira, onde cada constituinte do meio sente um campo efetivo médio ao seu redor.

No presente capítulo as teorias de Maxwell-Garnett e Bruggeman são estudadas, nos fornecendo assim as bases teóricas para compreendermos os resultados experimentais apresentados no capítulo 4

2.9.1 Campo de Despolarização de uma Partícula no Vácuo

Seja uma partícula no vácuo sujeita a um campo elétrico externo \vec{E}_2 , como mostra a Figura 2.20. O campo \vec{E}_2 induz uma polarização \vec{P} na partícula, provocando assim, cargas superficiais na mesma. Essas cargas superficiais induzem um campo de despolarização, \vec{E}_d , no interior da partícula.

O campo elétrico total, \vec{E}_1 , dentro da partícula é dado, por:

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_2 + \vec{E}_d. \quad (2.26)$$

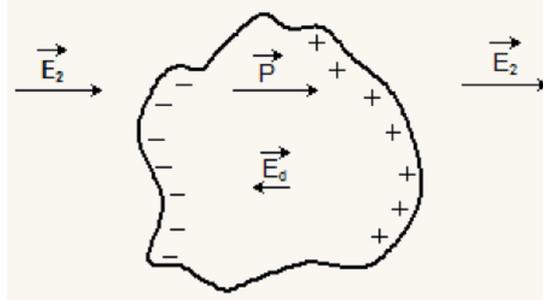


Figura 2.20: Partícula na presença de um campo elétrico externo \vec{E}_2 .

Para partículas elipsoidais com eixos principais x , y e z , \vec{E}_d e \vec{P} são uniformes no seu interior. Definimos assim, os fatores de despolarização N_x , N_y e N_z , nos quais relacionam o campo de despolarização com a polarização.

$$E_{dx} = -\frac{N_x P_x}{\epsilon_0}, \quad (2.27)$$

$$E_{dy} = -\frac{N_y P_y}{\epsilon_0} \quad (2.28)$$

e

$$E_{dz} = -\frac{N_z P_z}{\epsilon_0}. \quad (2.29)$$

Os componentes do campo elétrico total, \vec{E}_1 , são dados por:

$$E_{1x} = E_{2x} - \frac{N_x P_x}{\epsilon_0}, \quad (2.30)$$

$$E_{1y} = E_{2y} - \frac{N_y P_y}{\epsilon_0} \quad (2.31)$$

e

$$E_{1z} = E_{2z} - \frac{N_z P_z}{\epsilon_0}. \quad (2.32)$$

Os valores dos fatores de polarização dependem das razões entre as dimensões da partícula ao longo dos eixos principais, mas no caso de partículas elipsoidais sempre teremos:

$$N_x + N_y + N_z = 1. \quad (2.33)$$

2.9.2 Fator de Despolarização numa Partícula Esférica no Vácuo

A Figura 2.21 mostra uma partícula esférica, na qual em seu interior tem-se um campo elétrico induzido \vec{E}_d e um vetor de polarização \vec{P} .

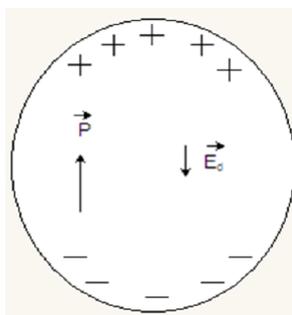


Figura 2.21: Partícula Esférica.

Calculando \vec{E}_d no centro da esfera, temos:

$$E_d = -\frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (2.34)$$

Este resultado nos fornece:

$$N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}, \quad (2.35)$$

estando perfeitamente de acordo com a equação (2.33).

Assim, o campo \vec{E}_1 dentro da partícula é descrito pela expressão:

$$E_1 = E_2 - \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (2.36)$$

Podemos escrever então, o campo elétrico \vec{E}_1 , como:

$$E_1 = \frac{3}{2 + \epsilon} E_2. \quad (2.37)$$

2.9.3 Partículas Esféricas Dentro do Meio Dielétrico

Como vimos no tópico passado, o campo elétrico dentro de uma partícula esférica no vácuo é dado pela equação (2.37). Expandiremos o que foi visto até agora, de forma a englobar o campo elétrico no interior de uma partícula inserida em um meio dielétrico com constante dielétrica ϵ_2 , como mostra a Figura 2.22.

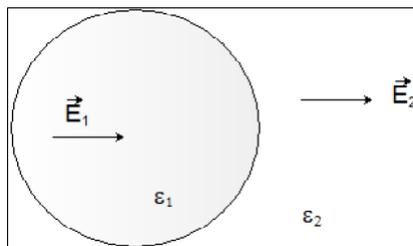


Figura 2.22: Partícula esférica inserida no meio dielétrico.

O campo elétrico interno \vec{E}_1 está intimamente ligado as condições de contorno. Podemos assim, decompor o campo \vec{E}_1 em componentes tangencial (\parallel) e normal (\perp) à superfície:

$$E_{\parallel,1} = E_{\parallel,2} \quad (2.38)$$

e

$$\epsilon_1 E_{\perp,1} = \epsilon_2 E_{\perp,2}. \quad (2.39)$$

Como podemos observar pelas equações (2.38) e (2.39), o campo \vec{E}_1 não depende explicitamente dos valores ϵ_1 e ϵ_2 mas sim, da razão entre eles. Dessa forma, podemos substituir $\epsilon \rightarrow \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$. A equação (2.37) pode ser reescrita, como:

$$E_1 = \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} E_2. \quad (2.40)$$

A equação (2.40) pode ser utilizada tanto na teoria de Maxwell-Garnett, quanto na teoria de Bruggeman ao analisar partículas esféricas em meios misturados.

2.9.4 A Teoria de Maxwell-Garnett

A aproximação de Maxwell-Garnett, também conhecida como a aproximação de Clausius-Mossotti, é um dos métodos mais amplamente usados para calcular as propriedades do volume massivo (*bulk*) de materiais não-homogêneos [25].

Seja um sistema formado por pequenas partículas esféricas dispostas aleatoriamente em uma matriz dielétrica, como na Figura 2.23. Suponha que \vec{E}_2 seja o campo elétrico uniforme na matriz dielétrica e \vec{E}_1 o campo dentro das esferas dado pela equação (2.40).

A constante dielétrica efetiva ϵ_e pode ser representada pela razão entre o campo de deslocamento médio $\langle D \rangle$ e o campo elétrico médio $\langle E \rangle$ dentro do composto. Assim, podemos escrever:

$$\varepsilon_e = \frac{\langle D \rangle}{\varepsilon_0 \langle E \rangle} = \frac{p\varepsilon_0\varepsilon_1 \langle E_1 \rangle + (1-p)\varepsilon_0\varepsilon_2 \langle E_2 \rangle}{\varepsilon_0 [p \langle E_1 \rangle + (1-p) \langle E_2 \rangle]} . \quad (2.41)$$

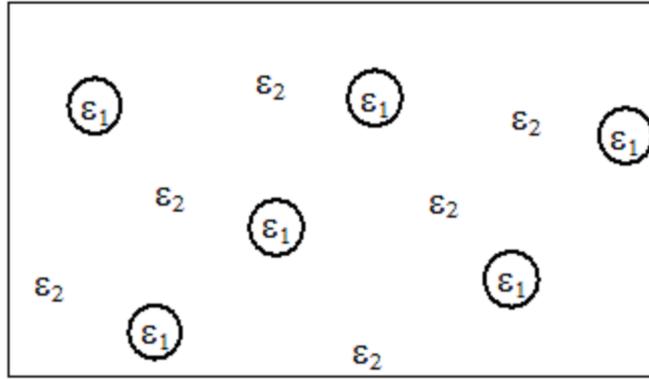


Figura 2.23: Sistema de partículas esféricas ε_1 inseridas no meio dielétrico.

Utilizando a equação (2.40) podemos reescrever a equação (2.41), como:

$$\varepsilon_e = \frac{\varepsilon_1(1+2p) + 2\varepsilon_2(1-p)}{\varepsilon_1(1-p) + \varepsilon_2(2+p)} \varepsilon_2 \quad (2.42)$$

ou

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_2}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_2} = p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} , \quad (2.43)$$

a equação (2.43) é a expressão para a teoria de meio efetivo de Maxwell-Garnett.

2.9.5 Teoria de Bruggeman

A teoria de Bruggeman considera uma mistura aleatória dos constituintes do material em estudo sem se preocupar com suas quantidades relativas, na qual cada partícula sente apenas um campo efetivo médio ao seu redor. As duas teorias, Maxwell-Garnett e Bruggeman, chegam aos mesmos resultados quando a quantidade de um componente do sistema é pequena.

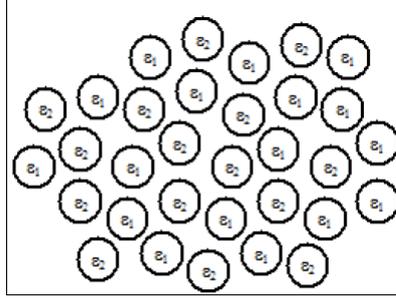


Figura 2.24: Esquema simétrico da microestrutura do modelo de Bruggeman.

No modelo de Bruggeman, cada partícula está inserida dentro de um meio uniforme com campo elétrico efetivo E_0 , na qual está incluso o efeito de uma partícula sobre a outra. Dessa forma, os campos dentro dos dois tipos de partículas mostrados na Figura 2.24 são dados por:

$$E_1 = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} E_0 \quad (2.44)$$

e

$$E_2 = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_e} E_0. \quad (2.45)$$

Sendo E_0 o campo médio dentro do composto, p a proporção de componentes 1 e $(1 - p)$ a proporção de componentes 2, temos que:

$$pE_1 + (1 - p)E_2 = E_0. \quad (2.46)$$

Substituindo as equações (2.44) e (2.45) na equação (2.46) e organizando os termos, obtemos:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} + (1 - p) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_e}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_e} = 0. \quad (2.47)$$

A equação (2.47) representa uma resposta simétrica entre os dois tipos de partículas. A fim de englobar mais que dois tipos de partículas é necessário estender a soma do lado esquerdo da equação (2.47).

2.9.6 Ressonâncias na Função Dielétrica

No presente tópico iremos realizar o estudo das condições de ressonância em meios efetivos. Seja o sistema constituído por partículas de função dielétrica ϵ_1 distribuídas em um meio cuja função dielétrica é ϵ_2 , satisfazendo as condições necessárias para utilizar o modelo de Maxwell-Garnett. Nas frequências de ressonâncias, ignorando o amortecimento, ϵ_e se torna infinita. Assim, podemos reescrever a equação (2.43), como:

$$p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} = 1 \quad (2.48)$$

ou então,

$$\epsilon_1 = -\epsilon_2 \frac{(2+p)}{1-p} = 0, \quad (2.49)$$

no limite de p tendendo a zero a equação (2.49), fica:

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_2. \quad (2.50)$$

A ressonância deste tipo de condição recebe o nome de modo de *Fröhlich* ou modo de superfície. A Figura 2.25 mostra a frequência ω_F do modo de *Fröhlich* na região dos fônons ópticos das partículas dentro de um meio com a função dielétrica constante e positiva.

Ao observar a Figura 2.25 percebemos que no intervalo ω_T e ω_L existe uma ressonância do tipo de *Fröhlich*.

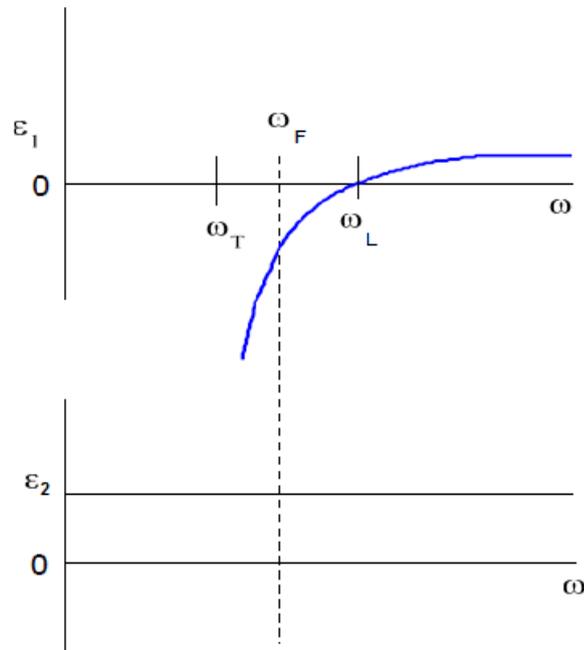


Figura 2.25: Modo de *Fröhlich* localizado entre ω_T e ω_L .

No caso de nanopartículas com dimensões de poucas constantes de rede efeitos microscópicos como confinamento de fônons também podem afetar a resposta dielétrica [26].

2.10 Luminescência em Sólidos

Quando um sólido absorve fótons ou partículas carregadas, um dado número de processos de conversão de energia são possíveis, dentre os quais podemos destacar a luminescência. A luminescência é o fenômeno da emissão de luz por um corpo, no qual a conversão de qualquer tipo de energia em radiação eletromagnética ocorre sem o aumento da temperatura.

A classificação da luminescência pode ser realizada de acordo com o tempo de decaimento τ_c , bem como, em relação ao tipo de excitação utilizada para gerar o

fenômeno. O tempo de decaimento é definido como o tempo de duração da emissão após o fim da excitação luminosa permitindo-nos classificar o processo luminescente em fluorescência ($\tau_c < 10^{-8} s$) ou fosforescência ($\tau_c > 10^{-8} s$).

Quanto a classificação do processo luminescente em relação ao tipo de fonte de excitação, a luminescência pode ser subdividida nas seguintes categorias principais: fotoluminescência (fótons), catodoluminescência (partículas β), anodoluminescência (partículas α), radioluminescência (raios γ ou X), eletroluminescência (corrente elétrica), triboluminescência (fricção), termoluminescência (aquecimento, diferente da incandescência), quimioluminescência (reações químicas) e a bioluminescência (reações químicas em organismos vivos), entre outras formas de excitação.

A luminescência normalmente ocorre na região visível do espectro eletromagnético ($430 - 780 nm$), mas em certos casos pode apresentar-se em outras regiões como, por exemplo, no infravermelho ou ultravioleta.

A emissão luminescente nos sólidos está relacionada às impurezas e aos defeitos da estrutura cristalina do material, podendo ser representada de forma bastante geral pelo diagrama abaixo.

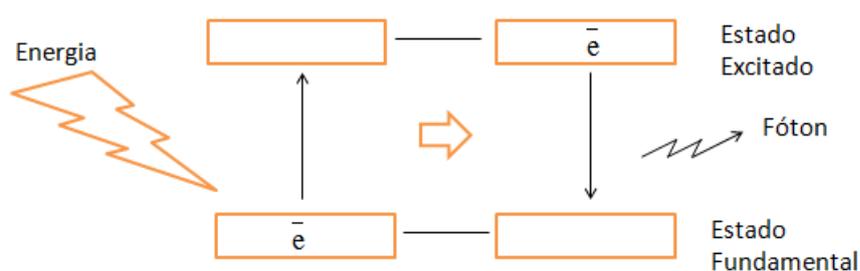


Figura 2.26: Representação geral do processo de luminescência.

Quando excitamos os elétrons de um sólido por absorção de radiação eletromagnética ou por outro processo qualquer, os elétrons excitados não permanecem durante muito tempo nos níveis mais elevados de energia. Na verdade os elétrons decaem, e logo em seguida, nos casos em que o processo de decaimento mais provável

está relacionado a emissão de luz, constatamos a ocorrência da luminescência.

Se a rede cristalina do sólido em questão não apresentar defeitos ou impurezas, o elétron excitado retorna ao estado fundamental emitindo radiação eletromagnética de alta energia para ficar na região visível do espectro (caso da Figura 2.26).

Nos casos em que a estrutura cristalina do sólido contém algumas impurezas, dando origem a níveis de energia entre as bandas de valência e de condução (estado fundamental e estado excitado respectivamente), um elétron de um nível inferior de impureza, pode preencher a lacuna na banda de valência com emissão de radiação eletromagnética de energia muito baixa para ficar na região visível do espectro. É possível também acontecer de um elétron da banda de condução preencher um dos níveis de energia superiores da impureza, apresentando também emissão de energia muito baixa para ficar na região visível do espectro eletromagnético.

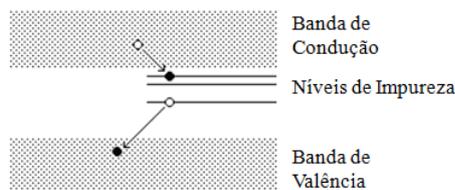


Figura 2.27: Luminescência em Sólidos 1.

A luminescência na região do visível ocorre quando um elétron passa de um nível de energia superior de impureza para um nível de energia inferior de impureza que esteja obviamente vazio, constituindo assim, a luminescência no sólido.

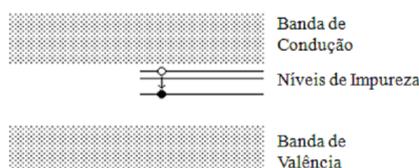


Figura 2.28: Luminescência em Sólidos 2.

2.11 Área Superficial Específica - BET

As duas principais propriedades físicas que determinam a utilidade e qualidade de muitos materiais é a porosidade e a área superficial dos mesmos. Na atualidade, uma das maneiras mais utilizadas para determinar essas propriedades é através da técnica de BET.

A teoria de BET foi primeiramente publicada em 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller no periódico *Journal of the American Chemical Society*, onde os autores fizeram uma generalização da teoria de Langmuir (1881 – 1957).

A teoria proposta em 1918 pelo físico-químico norte-americano Langmuir, tinha por objetivo explicar a adsorção de um gás por uma superfície simples, infinita e não porosa. Langmuir, embasou sua teoria na mobilidade das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de forma que, quando novas moléculas são adsorvidas uma monocamada dessas moléculas com distribuição uniforme vai sendo formada, recobrando assim, toda a superfície em estudo.

O mecanismo de adsorção pela superfície do material na teoria de BET ocorre da mesma maneira que na teoria de Langmuir, admitindo-se aqui, a possibilidade de que uma dada camada é capaz de produzir sítios de adsorção, gerando assim, a deposição de uma camada sobre outra. Esse modelo tem como hipóteses básicas: a homogeneidade da superfície do sólido, a consideração de interações verticais entre adsorvente e molécula adsorvida, bem como, um tratamento equivalente para todas as camadas exceto a primeira.

A equação de BET é utilizada para calcular a capacidade de adsorção de uma monocamada a partir da quantidade de gás adsorvida em diferentes pressões relativas, sendo dada, como:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \left(\frac{1}{n_m C} \right) + \frac{C - 1}{C n_m (p/p_0)}, \quad (2.51)$$

Na equação (2.51), n representa a quantidade de gás adsorvida na pressão relativa p/p_0 , n_m a capacidade de adsorção da monocamada e C é uma constante que está relacionada ao calor de adsorção na primeira camada.

A área específica superficial pode ser calculada por meio da equação:

$$A_{BET} = n_m L a_m, \quad (2.52)$$

onde L é a constante de Avogadro e a_m área transversal do adsorvato (0.162 nm^2 para o nitrogênio e 0.202 nm^2 para o criptônio).

2.12 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

No estudo de materiais, de forma geral, muitas vezes torna-se necessário analisar a sua microestrutura, permitindo-nos assim entender as correlações entre microestrutura, defeitos e as principais propriedades dos materiais. As técnicas normalmente utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia Ótica e Eletrônica.

A microscopia ótica e eletrônica diferenciam-se tanto na radiação utilizada, quanto na maneira como essa radiação é refratada. Os microscópios óticos utilizam a radiação de ondas luminosas que são refratadas por lentes de vidro que produzem aumentos da ordem de 1000 vezes, enquanto os microscópios eletrônicos usam feixes de elétrons que são refratados por meio de lentes eletrônicas que produzem aumentos úteis de 200.000 a 400.000 vezes.

A microscopia eletrônica de varredura teve seu início com o trabalho de M. Knoll em 1935, onde ele descreve a concepção do MEV. Em 1938, Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura, adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. Somente em 1942, foi que o primeiro MEV para observação de amostras espessas foi construído nos laboratórios da RCA em Princeton, usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem. Em 1965, após modificações que foram sendo introduzidas por meio de melhorias nos detectores é que surgiu o primeiro MEV comercial construído pela *Cambridge Scientific Instruments*.

O MEV consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons + sistema de demagnificação), unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e do sistema de visualização de imagens.

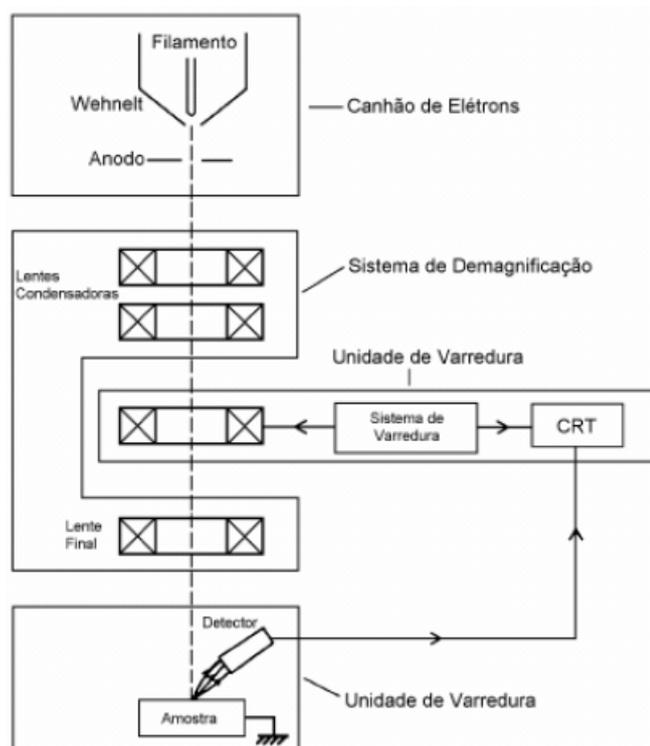


Figura 2.29: Representação esquemática dos componentes do MEV.

No canhão de elétrons é gerado o feixe de elétrons que é, então, demagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas, a fim de produzir um feixe focado de pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

A fim de determinar a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras podemos acoplar ao MEV o sistema EDS (*Energy Dispersive System*), na qual usa a emissão de raios-X característicos de cada material para realizar as medidas.

Para os materiais não condutores de corrente elétrica, os mesmos devem passar primeiramente por um processo de metalização para serem analisados no MEV/EDS. A metalização consiste na precipitação de uma dada película de material condutor como, por exemplo, ouro ou carbono na superfície do material em estudo, a fim de permitir a condução da corrente elétrica.

Assim, o MEV é uma técnica que pode fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia e etc.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

No presente capítulo descreveremos a síntese dos pós de calcita nominalmente pura e dopada com manganês a 1 e 3%, bem como, a caracterização estrutural das amostras e as técnicas espectroscópicas utilizadas no presente trabalho.

As amostras foram produzidas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da UERN, enquanto as medidas espectroscópicas e estruturais foram realizadas nos departamentos de Física da UFC (em Fortaleza-CE) e da UFRN (em Natal-RN), respectivamente.

3.1 Preparação das Amostras

As amostras foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. A síntese por coprecipitação consiste no gotejamento de uma dada solução em outra, a fim de formar uma nova solução, na qual a amostra irá se precipitar no fundo do recipiente (béquer). Após a realização de determinados processos físicos e químicos obtemos os pós de calcita nominalmente pura e dopada com manganês.

Antes de iniciar a descrição da síntese das amostras em maiores detalhes é necessário descrever a preparação da solução de quitosana que desempenhará um importante papel na rota de síntese das amostras, uma vez que é na estrutura tridimensional desse polímero que as partículas de $CaCO_3$ e $CaCO_3:Mn$ irão se fixar.

A quitosana é um polímero de alto peso molecular facilmente encontrada na natureza, sendo produzida industrialmente pela desacetilação da quitina que é proveniente da casca de crustáceos como camarão, caranguejo, lagosta, entre outros.

A solução de quitosana foi preparada a partir de uma solução aquosa de ácido cítrico a 5%, acrescentando-se 2% de quitosana em pó. Essa solução foi colocada no agitador magnético por 24 h, sendo logo em seguida filtrada para retirada de resíduos indesejados. Dessa forma, a solução de quitosana foi preparada podendo agora ser utilizada na síntese das amostras.

No presente trabalho foram sintetizadas cinco amostras que estão listadas na tabela 3.1 com os seus respectivos tempos e temperaturas de sinterização.

Tabela 3.1: Resumo das amostras sintetizadas.

Amostras sintetizadas	Tempo de sinterização	Temperatura de sinterização
Calcita A	16 h	450 °C
Calcita B	1 h	450 °C
Mn1%A	8 h	450 °C
Mn1%B	1 h	450 °C
Mn3%	16h	500 °C

3.1.1 Calcita Nominalmente Pura

Inicialmente, uma solução contendo 10 ml de quitosana e 1g de sulfato de cálcio é colocada no agitador magnético por 30 min, enquanto uma segunda solução de *NaOH*, glutardialdeído e água deionizada é preparada. Após o período de 30 min a primeira solução é gotejada com o auxílio de uma seringa na solução que contém hidróxido de sódio, sendo essa mistura resultante do gotejamento deixada em repouso por 24 h.

As etapas descritas até agora foram todas realizadas a temperatura ambiente. Após as 24 h de repouso a amostra é colocada na estufa à 100 °C também por 24 h, e por fim, conduzida ao forno por 16h à 450 °C.

A figura 3.1 mostra o fluxograma da síntese da calcita nominalmente pura, enquanto a figura 3.2 (a) e 3.2 (b) a estufa e o forno, respectivamente, utilizados nas sínteses de todas as amostras do presente trabalho.

Denominaremos de calcita A, a amostra de calcita nominalmente pura sintetizada a partir da rota descrita acima, a fim de distinguir da outra amostra de calcita nominalmente pura, calcita B, produzida por processo semelhante descrito a seguir.

A diferença entre as amostras de calcita A e calcita B, encontra-se na etapa de gotejamento da mistura de quitosana mais sulfato de cálcio na solução que contém hidróxido de sódio. Como já foi mencionado, a calcita A é sintetizada com a etapa de gotejamento realizada à temperatura ambiente, enquanto a calcita B, o gotejamento é feito a temperatura constante de 80 °C em banho maria utilizando óleo de cozinha.

3.1.2 Calcita dopada com Manganês a 1 e 3%

A síntese da calcita dopada com manganês segue a mesma rota da calcita nominalmente pura (calcita A), mudando somente a quantidade de sulfato de cálcio e adicionando uma porcentagem (em massa) de manganês (relativo a quantidade de $CaSO_4$). O manganês é adicionado juntamente com os 10 ml de quitosana e X mg de sulfato de cálcio, na qual o X é um número que pode assumir os valores 0.99 e 0.97 correspondendo, respectivamente, a calcita dopada com manganês a 1% e 3%.

Usamos 0.01 mg de manganês para a síntese da calcita dopada a 1% e 0.03 mg para a calcita dopada a 3%. Denominaremos as amostra de calcita dopada com manganês a 1% e 3% de $Mn1\%A$ e $Mn3\%$, respectivamente.

Uma amostra de calcita dopada com manganês a 1%, seguindo processo de síntese semelhante ao da amostra $Mn1\%A$, foi produzida realizando a fase de gotejamento a temperatura constante de 80 °C em banho maria utilizando óleo de cozinha. O gotejamento foi realizado nas mesmas condições da amostra de calcita B. Denominaremos essa nova amostra de calcita dopada com manganês a 1% de $Mn1\%B$.

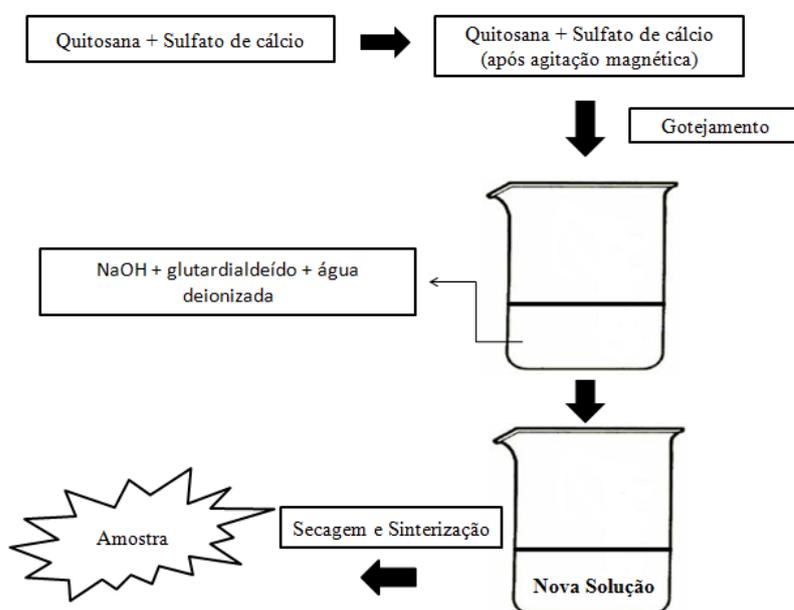


Figura 3.1: Síntese da calcita nominalmente pura

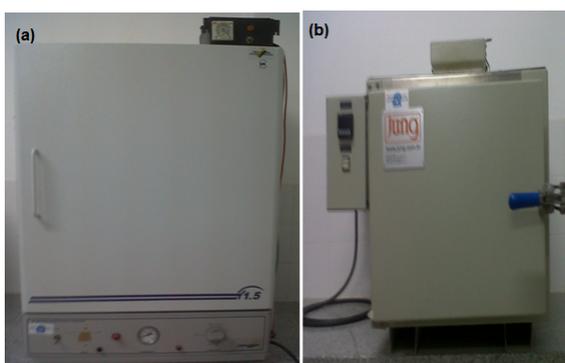


Figura 3.2: (a) Estufa e (b) Forno

3.2 Difração de raios-X

Para a caracterização estrutural das amostras a técnica de difração de raios-X de pó (DRX) foi utilizada sendo os resultados obtidos refinados usando o poderoso método Rietveld.

As medidas de raio-X do presente trabalho foram realizadas usando um difratômetro do modelo Rigaku Miniflex II, no qual, é utilizado uma fonte de radiação $Cu - K\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$).



Figura 3.3: Difratômetro utilizado nas medidas de DRX - (a)Difratômetro fechado (b)Difratômetro aberto

A varredura completa durou aproximadamente $1 h$ com passo de 0.02 e ângulo variando de 15° a 80° .

3.2.1 Refinamento Rietveld

O método Rietveld foi utilizado para realizar o refinamento das amostras. O cristalógrafo holandês Hugo Rietveld, criador do método Rietveld de refinamento, foi pioneiro na aplicação do computador ao tratamentos de dados de difração.

De forma simplificada, o método Rietveld consiste na comparação entre as contagens observada e calculada, a partir de um modelo, em cada posição angular medida. Então, se refinam parâmetros para minimizar a diferença entre tais contagens.

São calculadas as intensidades das reflexões considerando o fator de espalhamento dos átomos presentes, suas posições na célula unitária e as operações de simetria da estrutura cristalina. Um modelo estatístico de distribuição é usado como perfil das reflexões calculadas [27].

A partir de seus trabalhos de 1967 e 1969 (Rietveld, 1967 e 1969), o método tem-se difundido graças à distribuição livre do programa de refinamento e, mais recentemente, às evoluções nas possibilidades de modelagem e de coleta de dados [27].

O software utilizado para o refinamento foi o MAUD (Material Analysis Using Diffraction) criado por Luca Lutterotti que tem distribuição gratuita na internet. No software acrescentamos os arquivos experimentais a serem ajustados seguidos da carta cristalográfica apropriada para cada amostra.

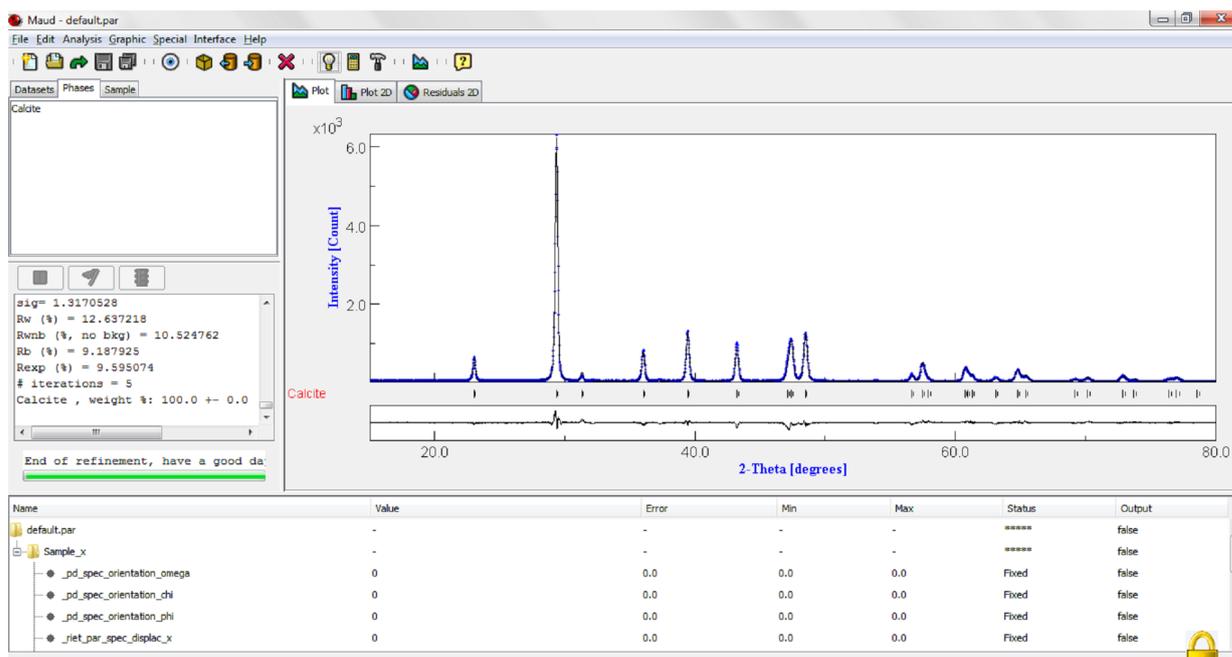


Figura 3.4: Refinamento da amostra de *Calcita A* usando o software Maud.

A partir do refinamento no Maud obtemos características estruturais das amostras, como: densidade, tamanho das partículas, parâmetros de rede, entre outros.

3.3 Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de infravermelho foram realizadas no laboratório de espalhamento de luz do departamento de Física da UFC, em Fortaleza-CE, utilizando um espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) Vertex 70/ Bruker (ver figura 3.5).



Figura 3.5: Espectrômetro FTIR Vertex 70/ Bruker - Departamento de Física-UFC.

Com este instrumento podemos medir os espectros de refletância e de transmitância das amostras. Neste trabalho, estavamos interessados somente na transmitância. As medidas foram feitas usando uma abertura de 3 mm, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 *s scans*. A duração de cada análise foi de aproximadamente 30 minutos. No início da análise foi necessário fazer uma purga do espectrômetro para tentar diminuir as absorções devido à umidade. O detector usado foi DTGS, com a fonte global.

3.3.1 Absorção

Nos experimentos de absorção foi usado um suporte para o porta amostra com estrutura de ferro, o qual tinha um furo de aproximadamente 5 *cm* de diâmetro centralizado na parte superior, parte esta onde colocamos a amostra na forma de uma suspensão em *KBr* para observamos a transmissividade da mesma.

Na preparação da suspensão da amostra primeiramente colocamos o pó da amostra em *KBr* e homogeneizamos usando um pistilo. Em seguida, colocamos a suspensão sobre um filme de polietileno. Feito isso colocamos o porta amostra no suporte, como mostra a Figura 3.6. Para fazer as medidas, o aparato foi colocado no caminho da radiação do interferômetro.

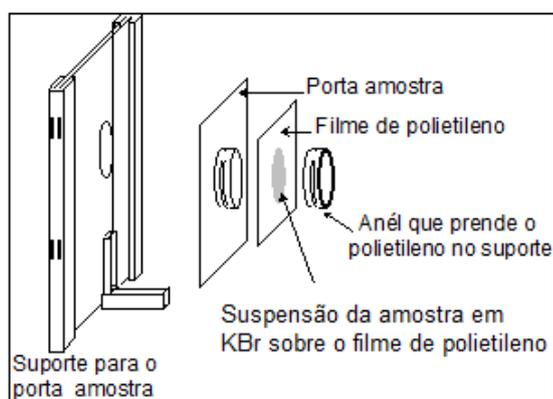


Figura 3.6: Aparato utilizado nas medidas de absorção.

3.4 Espectroscopia de Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas no laboratório de BioInorgânica do Departamento de Química Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento utilizado para a realização das medidas foi da empresa *Photon Technology International* (PTI) (ver Figura 3.7). O tamanho da fenda usado no experimento foi de 0.5 mm com a faixa de excitação variando de 200 a 400 nm . O tempo para a realização da medida foi de 0.2 s com passos de 1 nm .

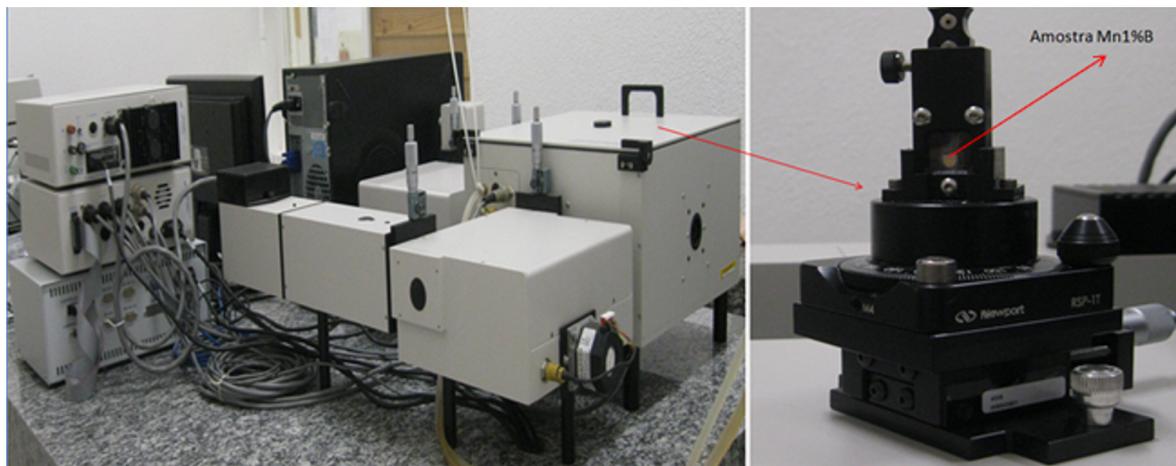


Figura 3.7: Sistema de medida de luminescência - UFC.

3.5 Área Superficial - BET

A análise da área superficial das amostras foi realizado no departamento de Química da UFRN, em Natal-RN, utilizando o analisador de partículas BET modelo ASAP-2370 da Micromerictis.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A medida de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Núcleo de Estudos de Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da UFRN, em Natal-RN, utilizando um equipamento da marca Phillips e modelo XL-30 - ESEM (Figura 3.8). Essa medida serviu para identificar a morfologia das amostras sintetizadas no presente trabalho.



Figura 3.8: Microscópio Eletrônico de Varredura - UFRN.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

No presente capítulo será apresentado e discutido os principais resultados de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, luminescência, área superficial específica e microscopia eletrônica de varredura das amostras de calcita nominalmente pura e dopada com manganês a 1 e 3%.

Todas as amostras foram obtidas seguindo os métodos descritos no capítulo 3 e os resultados, quando possíveis, são comparados com os dados já existentes na literatura.

4.1 Difração de raios-X

Inicialmente, produzimos a amostra de calcita A cujo difratograma de raios-X está ilustrado na Figura 4.1.

De acordo com o resultado do refinamento dessa amostra o tamanho de suas partículas são de 150 *nm* e os parâmetros de rede são dados por 4.982 Å e 17.111 Å correspondendo, respectivamente, aos eixos *a* e *c* da cela unitária do cristal.

As Figuras 4.2 a 4.5, mostram os difratogramas das amostras Calcita B, Mn1%A, Mn1%B e Mn3%, respectivamente. As linhas de cor azul nos difratogramas representam os dados experimentais, enquanto as linhas de cor preta o resultado teórico. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de rede e o tamanho das partículas que

constituem as amostras estudadas.

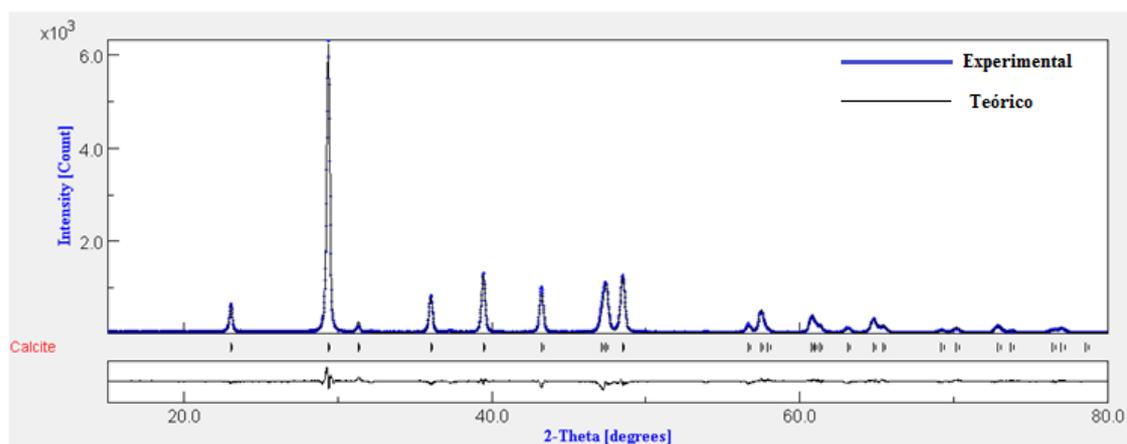


Figura 4.1: Difratoograma - Calcita A.

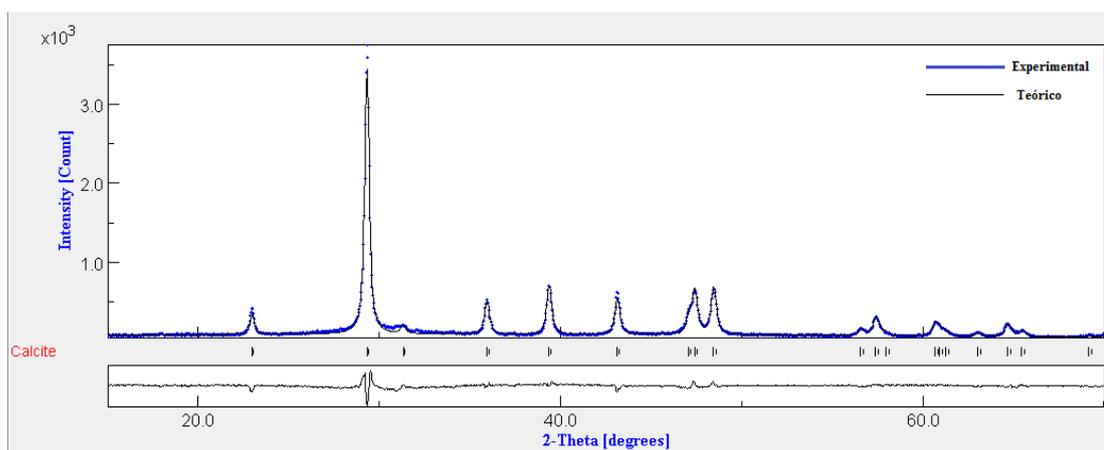
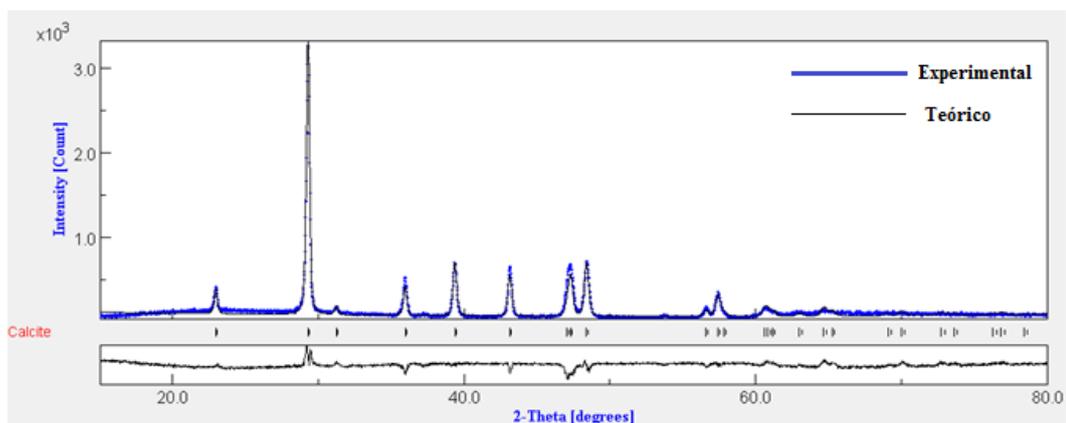
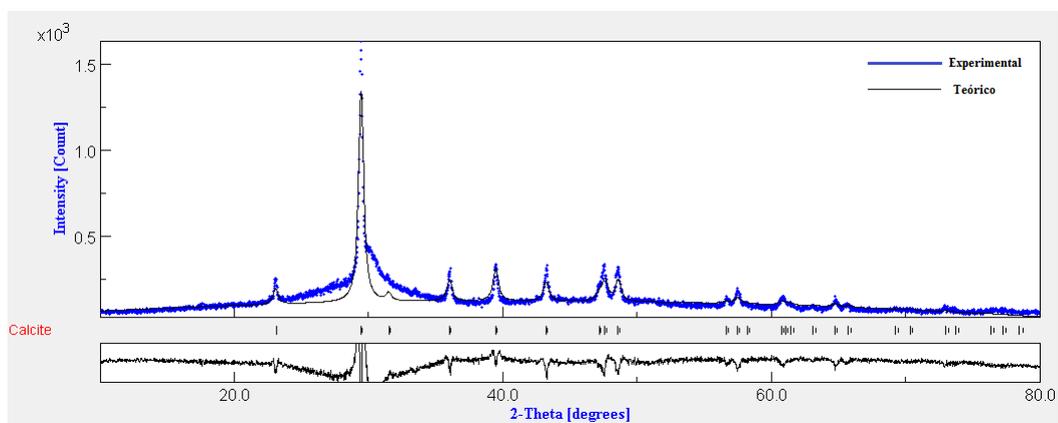


Figura 4.2: Difratoograma - Calcita B.

Figura 4.3: Difratoograma - $Mn1\%A$.Figura 4.4: Difratoograma - $Mn1\%B$.

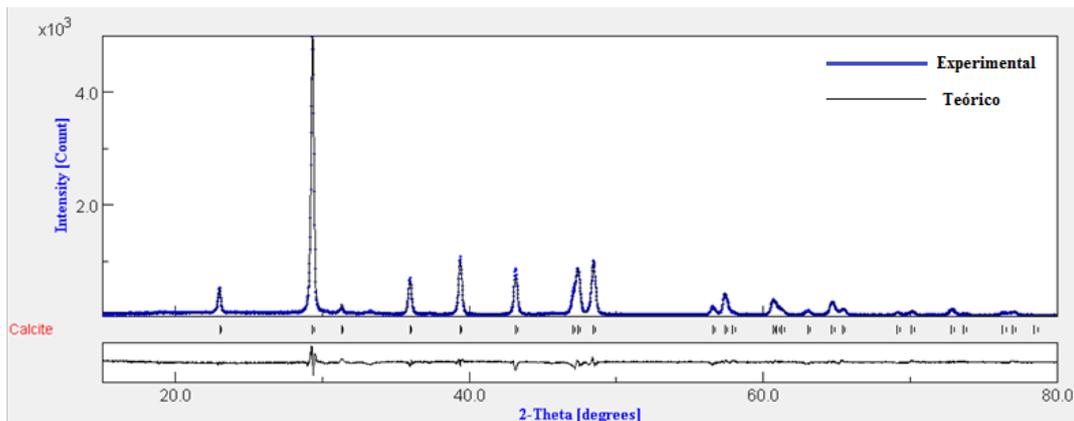


Figura 4.5: Difratoograma - $Mn3\%$.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede das amostras sintetizadas e tamanho das partículas

Amostras sintetizadas	$a = b$	c	Tamanho (nm)
Calcita A	4.982	17.111	150
Calcita B	4.985	17.086	48
Mn1%A	4.985	17.129	92
Mn1%B	4.989	17.046	26
Mn3%	4.986	17.099	156

A eficácia desse novo método de síntese de carbonato de cálcio (calcita) nominalmente puro e dopado com manganês a 1 e 3% descrito no capítulo 3 é comprovada ao analisar os difratogramas das Figuras 4.1 a 4.5. Uma boa concordância entre os resultados experimentais e teóricos (linha azul e preta, respectivamente) é alcançada como podemos constatar pelos difratogramas.

Pela tabela 4.1 podemos inferir que as amostras que foram sintetizadas com a fase de gotejamento realizada a temperatura ambiente (Calcita A, Mn1%A, Mn3%), apresentam tamanho de grãos bem maior do que aquelas amostras na qual a fase de gotejamento foi realizada a temperatura constante de 80 °C (Calcita B, Mn1%B). Assim, podemos concluir que para obtermos partículas menores utilizando a síntese

descrita no capítulo 3 uma maneira possível é realizar a fase de gotejamento a temperatura constante de 80 °C.

Os parâmetros de rede da amostra Mn1%A estão maiores que os da amostra Calcita A. O mesmo ocorre com as amostras Mn1%B e Calcita B. Acreditamos que isso deve-se ao fato de o manganês ter entrando de forma substitucional na estrutura cristalina da calcita. Não podemos falar o mesmo da amostra Mn3%, na qual os parâmetros de rede estão menores do que os da amostra Mn1%A e maiores do que os da amostra Calcita A. Este comportamento pode ser devido ao fato de o manganês na amostra dopada a 3% não ter entrado de forma substitucional, formando assim somente agregados de partículas na estrutura tridimensional da calcita.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho

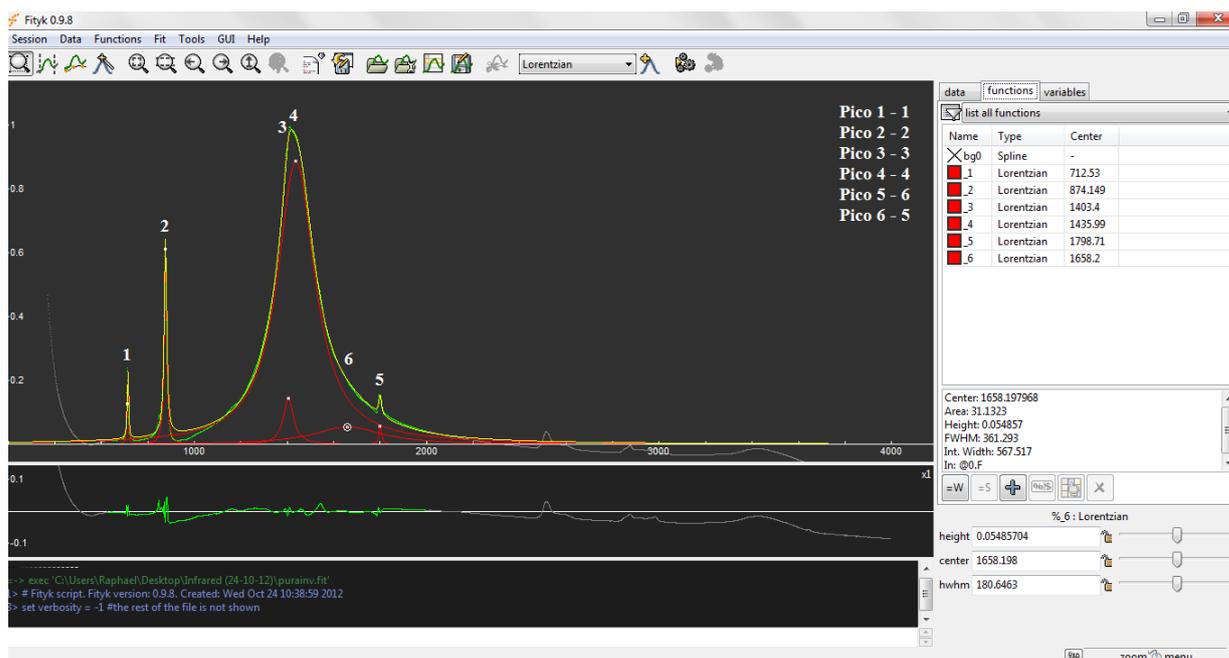
A técnica de absorção na região média do infravermelho foi aplicada nas amostras calcita A, Mn1%A e Mn3%. As amostras foram colocadas para análise na forma de pó dispersas em KBr. Após o processo de homogeneização do pó com o KBr, a mistura foi colocada no filme de polietileno que estava preparado em um porta amostra e levado para ser feito o estudo de absorção.

A análise dos dados de infravermelho (*base line*, *fit* e etc.) foi processada utilizando o *software Fityk 0.9.8* (<http://fityk.nieto.pl/>), no qual foi aplicado um *fit Lorentzian* por ser o mais consistente com os dados experimentais.

As Figuras 4.6 a 4.8 apresentam os espectros de infravermelho das amostra calcita A, Mn1%A e Mn3%, respectivamente. A tabela 4.2 apresenta os principais picos dos espectros em estudo obtidos com o programa *Fityk 0.9.8*.

Tabela 4.2: Principais picos no infravermelho em cm^{-1}

Amostras	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Calcita A	712.53	874.149	1403.4	1435.99	1658.2	1798.71
Mn1%A	712.553	874.237	1396.88	1432.39	1576.98	1798.48
Mn3%	712.497	874.017	1389.48	1429.4	1602.8	1798.59

Figura 4.6: Software *Fityk 0.9.8* - Espectro de infravermelho da amostra Calcita A.

De acordo com o trabalho de Huang *et al.* [28], o espectro de infravermelho da calcita é caracterizado por três intensos picos de máxima absorção entre os intervalos de $1449.3 - 1434.7$, $886.5 - 865.8$ e $748.5 - 713.3$ (cm^{-1}) e dois picos de menor intensidade entre $2551 - 2518.9$ e $1828.2 - 1811.6$ (cm^{-1}). Como podemos observar na tabela 4.2 os dados estão de acordo com as frequências relatadas por Huang *et al.* [28] para os picos mais e menos intensos da calcita. Todas essas bandas são provenientes dos grupos CO_3^{2-} presentes na estrutura do cristal.

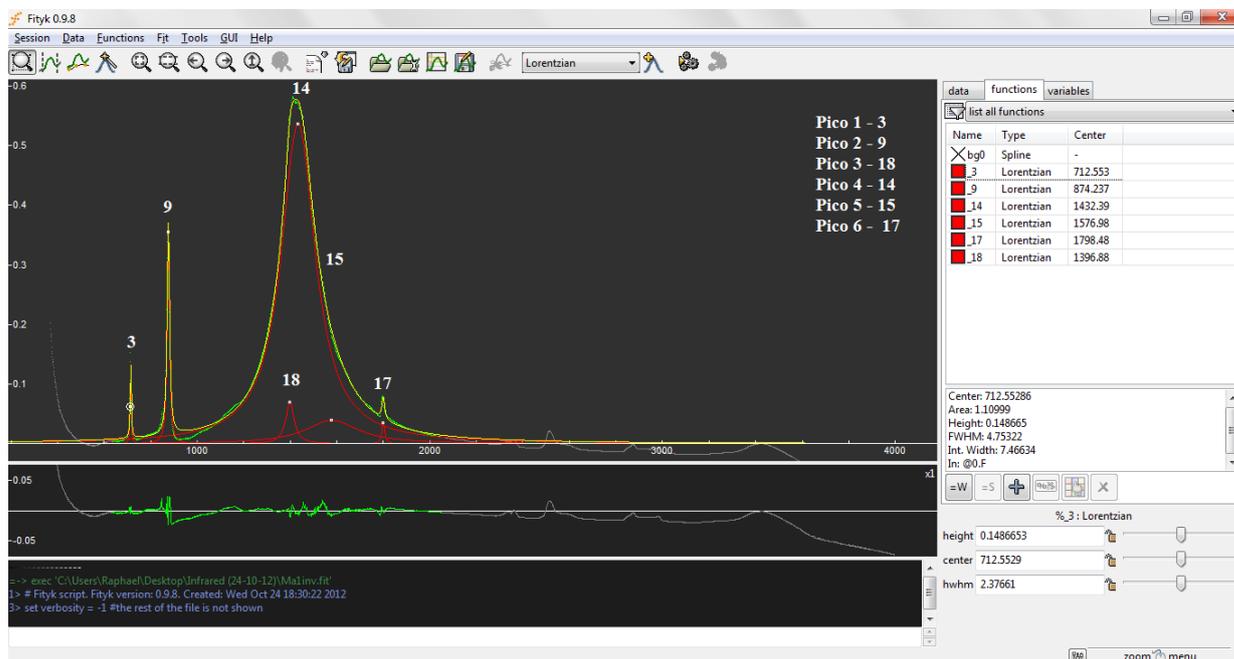


Figura 4.7: Software Fityk 0.9.8 - Espectro de infravermelho da amostra Mn1%A.

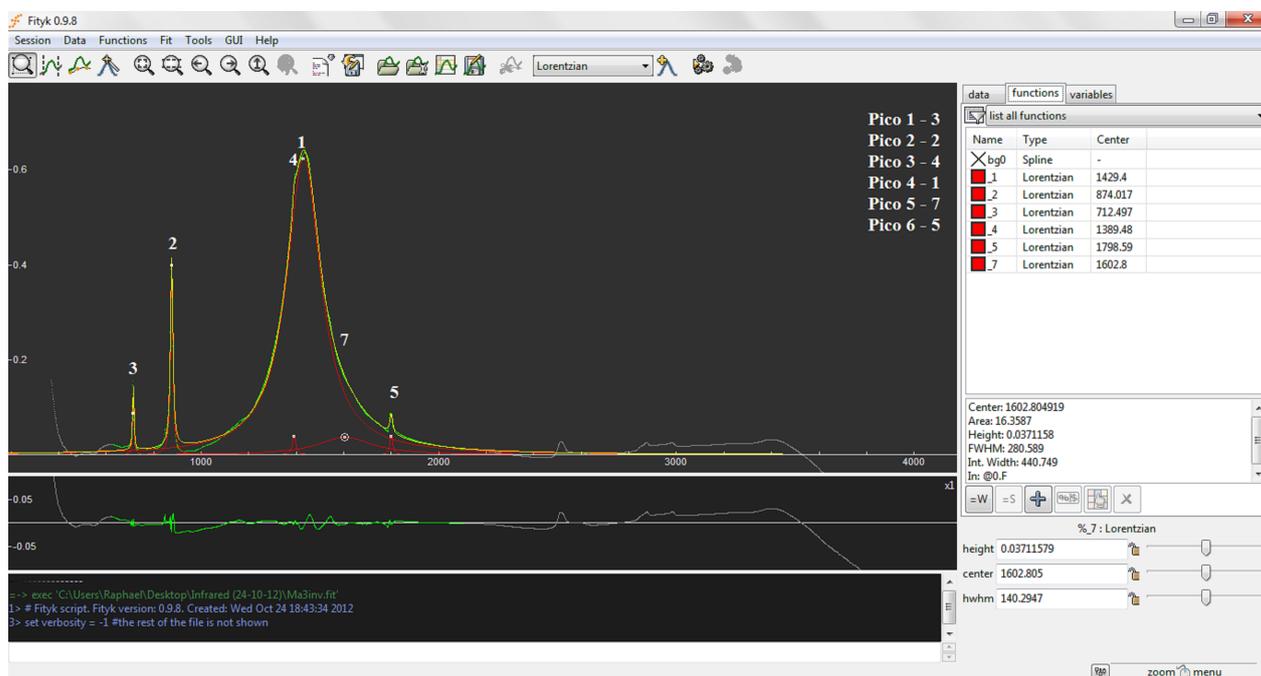


Figura 4.8: Software Fityk 0.9.8 - Espectro de infravermelho da amostra Mn3%.

A função dielétrica da amostra Calcita A está representada na Figura 4.9. Utilizamos o modelo de Maxwell-Garnett (descrito no capítulo 2), no qual assumimos baixa concentração de partículas esféricas de calcita distribuídas uniformemente em KBr.

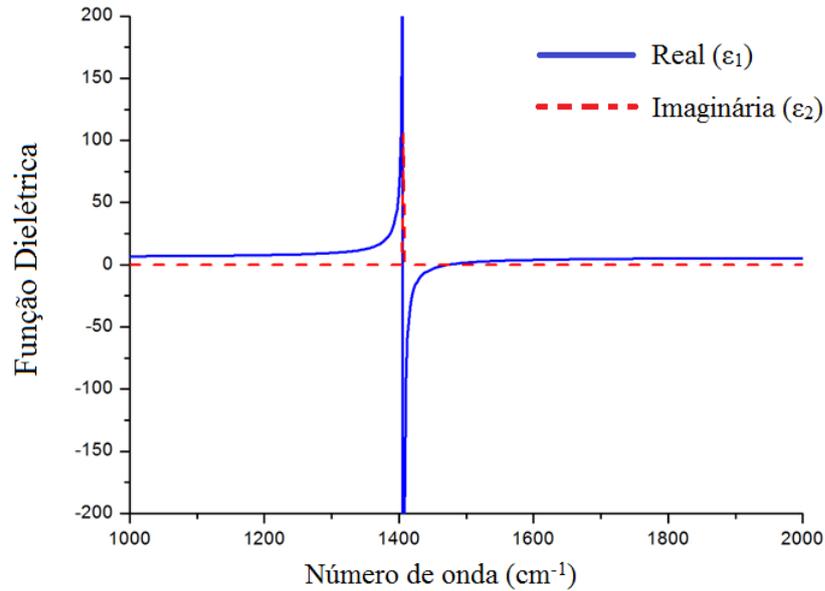


Figura 4.9: Função Dielétrica - Calcita A.

As ressonâncias devem acontecer na frequência de Fröhlich (equação 2.50) que para a nossa situação, pode ser reescrita, como:

$$\varepsilon_{CaCO_3} = -2\varepsilon_{KBr}, \quad (4.1)$$

onde o $\varepsilon_{KBr} = 2.433$.

Ignorando o amortecimento, essas condições são satisfeitas na frequência $\omega_F = 1428.9 \text{ cm}^{-1}$. Esperamos uma absorção nesta frequência, a qual a mesma está mostrada na Figura 4.10.

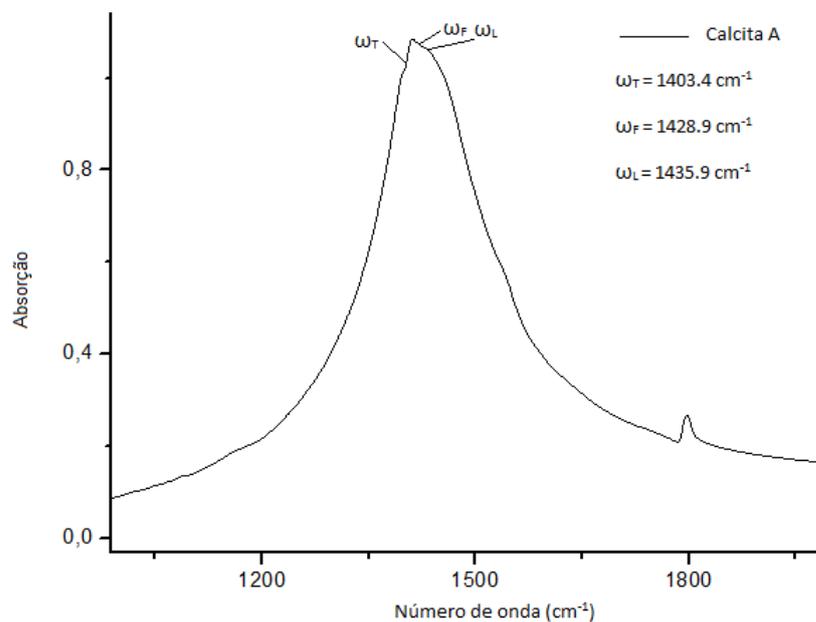


Figura 4.10: Frequências transversais, longitudinais e modo de Fröhlich - Calcita A.

Como podemos observar na Figura 4.11 existe uma diminuição das frequências transversal e longitudinal com o aumento da dopagem. Esse comportamento é consistente com o fato de o íon manganês ter entrado de forma substitucional na estrutura da calcita, provavelmente substituindo o íon cálcio, gerando assim um aumento da massa do sistema o que conduz a uma diminuição das frequências transversal e longitudinal dos fônons.

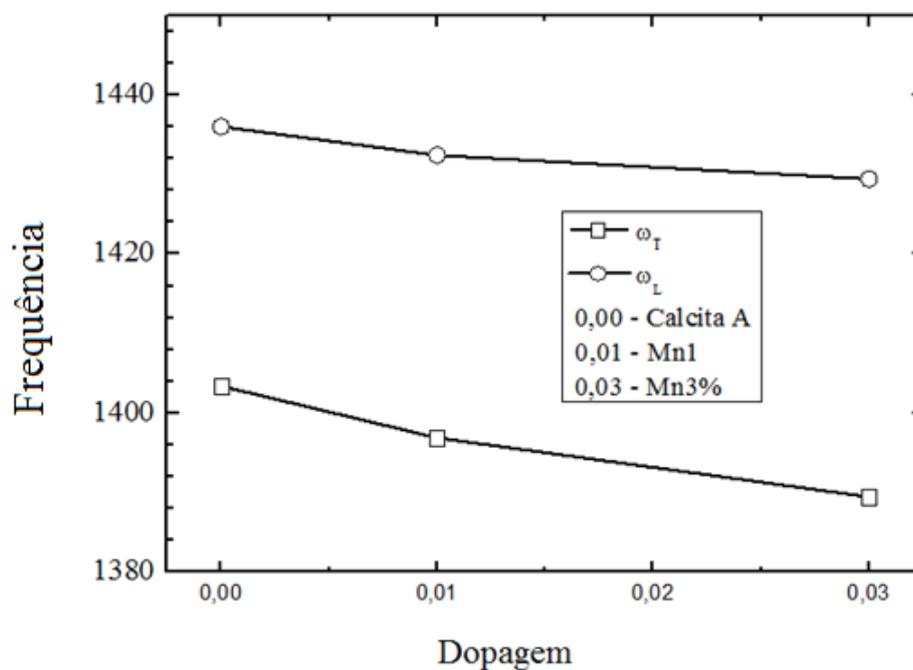


Figura 4.11: Comportamento dos modos transversal e longitudinal com a dopagem.

4.3 Luminescência

A técnica de luminescência foi aplicada na amostra Mn1%B usando frequências de excitação de 215, 220 e 225 nm correspondendo, respectivamente, as curvas de cor vermelha, preta e verde da Figura 4.12.

Seja o espectro de emissão de um dado material excitado com diferentes frequências. Uma banda de emissão desse material será observada quando não houver deslocamento de um dado conjunto de picos para estas diferentes frequências de excitação. Quando houver o deslocamento de picos temos os chamados harmônicos das respectivas frequências.

Ao observarmos a Figura 4.12 podemos verificar que na faixa de frequências entre 327 a 457 nm temos os denominados harmônicos das frequências de excitação,

enquanto em torno da frequência 465 nm não há um deslocamento relativo entre os picos vermelho, preto e verde. Assim, podemos afirmar que apesar da baixa intensidade verificamos a existência de uma banda de emissão em torno de 465 nm.

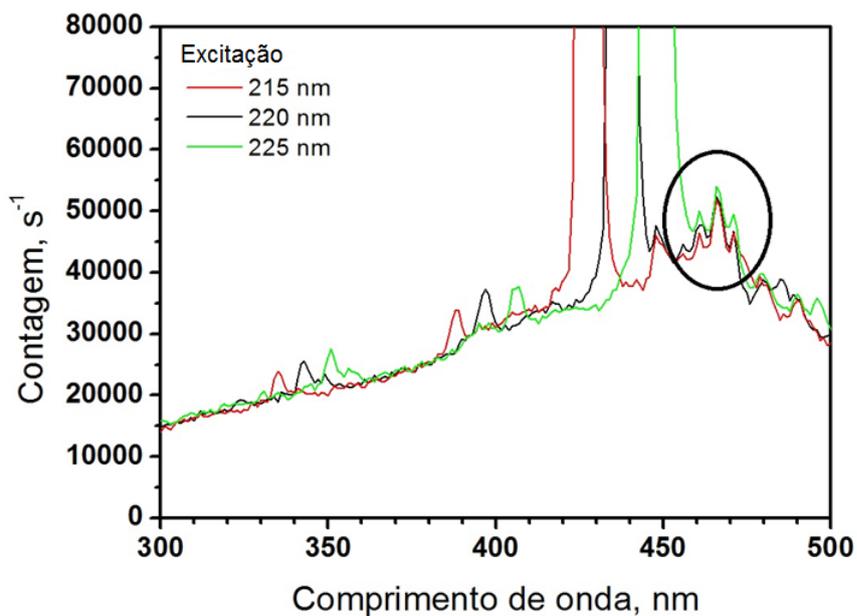


Figura 4.12: Espectro de luminescência da amostra Mn1%B.

A Calcita tem estrutura romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$ e a célula unitária contém duas moléculas. Cada íon de cálcio está cercado por seis oxigênios formando coordenação octaédrica. O sítio aproxima-se da simetria O_h . Íons de metais de transição como o Mn^{++} neste sítio do cálcio tem os níveis desdobrados pelo campo cristalino cúbico conforme esquema da figura 4.13.

Desta forma o Mn^{++} é um íon d^5 com forte acoplamento spin-órbita que produz os termos 6S , 4G , 4P , 4D , 4F , que em um sítio de coordenação octaédrica é separado em diversos níveis. Os estados excitados mais baixos são todos quartetos. Como mostrado no esquema a configuração d^5 do Mn^{++} sob campo cúbico resulta em níveis de degenerescência simples, dupla, tripla com simetrias A_{1g} , A_{2g} , E_g , T_{1g} e T_{2g} .

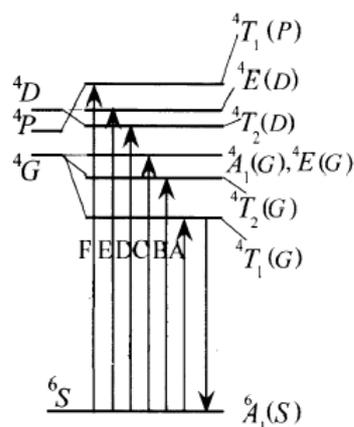


Figura 4.13: Mn⁺⁺.

Sob excitação *UV* o sistema normalmente emite luminescência no entorno de 620 nm devido a transição ${}^4T_{1g} - {}^6A_{1g}$ que é proibida por spin, sendo o mesmo verdade para a absorção do estado fundamental para todos o níveis excitados de quarteto.

As curvas de coordenação configuracional dos níveis de energia para este sistema apresentados à seguir é uma aproximação feita levando-se em consideração dos dados disponíveis para o espectro de absorção do $MnCO_3$ bem como as configurações orbital dos níveis do Mn^{++} . A energia da transição ${}^4G({}^4T_{1g}) - {}^6S$ na calcita (660 nm) foi usada como ponto de partida para a locação do mínimo da curva ${}^4G({}^4T_{1g})$. Pelo esquema podemos concluir que todas as transições à partir dos estados excitados mais altos irão ocorrer com maior probabilidade para ${}^4G({}^4T_{1g})$ que para o estado fundamental.

Em sistemas nanoestruturados e altamente porosos como o caso da nossa amostra onde temos um sistema nano particulado com partículas da ordem de 30 nm e uma distribuição de poros relativamente alta, as regras de seleção das transições não são sempre mantidas, como no caso de silício poroso, onde há emissão mesmo o silício sendo de gap indireto, pode haver quebra destas regras e haver emissão radiativa. No nosso caso achamos que pode haver uma emissão, mesmo fraca, devido a transição

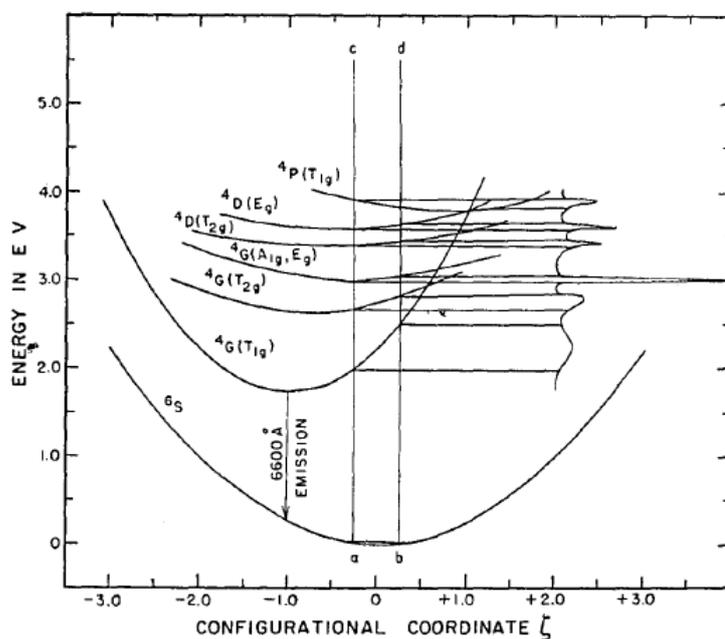


Figura 4.14: Diagrama de coordenadas aproximadas configuracional do Mn^{++} na calcita.

do nível ${}^4G({}^4T_{2g})$ para o estado fundamental 6S , o que dará um banda no entrono de 440 nm . Esta emissão ocorre no sistema similar do Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$) ativado com Mn .

As transições não radiativas dos estados excitados (quartetos) em sistemas carbonatos explica a ausência de emissões radiativas à partir destes níveis para o estado fundamental, pois esta transição é mais provável que as transições radiativas e não-radiativas para o estado fundamental.

O que não fica claro em todos os dados da literatura é porque a transição ${}^4G({}^4T_{2g}) \rightarrow {}^6S$ é altamente preferencial no cristal de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) enquanto que no sistema altamente similar do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) a preferência é ${}^4G({}^4T_{1g}) \rightarrow {}^6S$.

Achamos que como mostra nossos dados em sistemas nanoestruturados e porosos esta preferência pode ser alterada e haver emissão nesta transição no entorno

de 440 nm.

4.4 Área Superficial Específica - BET

A medida de BET realizada por absorção de gás nitrogênio foi aplicada na amostra Mn1%B. De acordo com os resultados, o material possui área superficial específica de $67.8 m^2/g$ e diâmetro médio de poros de 8.7 nm. A área superficial específica da amostra Mn1%B foi alta comparada com outros trabalhos como o de Karolina *et al.* [29], no qual as áreas superficiais específicas encontradas para as duas amostras estudadas foram de $20.4 m^2/g$ e $23.3 m^2/g$, enquanto o tamanho dos poros foi de 2 a 50 nm.

Podemos constatar assim, que a amostra Mn1%B sintetizada pela rota descrita no capítulo 4, apresenta alta área superficial específica o que contribui para inúmeras aplicações, tais como em engenharia e nas indústrias farmacêutica e química [30].

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A amostra utilizada para realizar a análise morfológica foi a de Mn1%B. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas nas Figuras 4.15 a 4.18.

Nas Figuras 4.15 a 4.18 observamos aglomerados de partículas de $CaCO_3$ e manganês de formas variadas com tamanhos na ordem de alguns micrômetros. Notamos ainda, a presença de algumas partículas de formas esféricas que, possivelmente, correspondem ao metal precipitado (manganês).

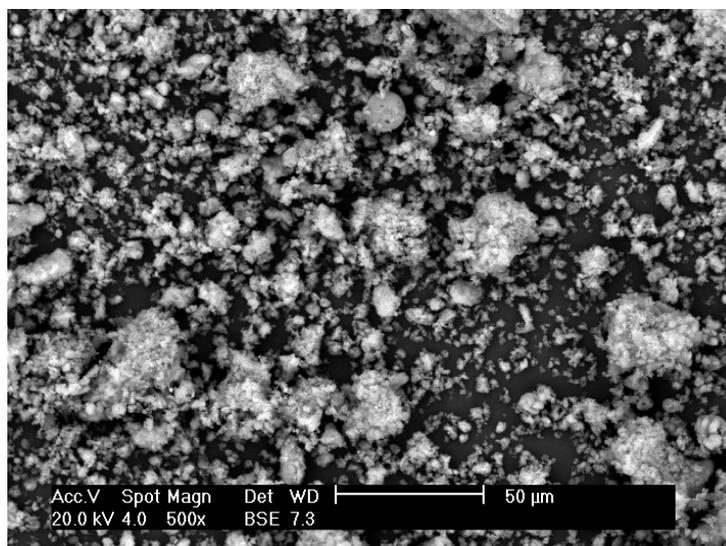


Figura 4.15: Microscopia Eletrônica de Varredura - 50 μm .

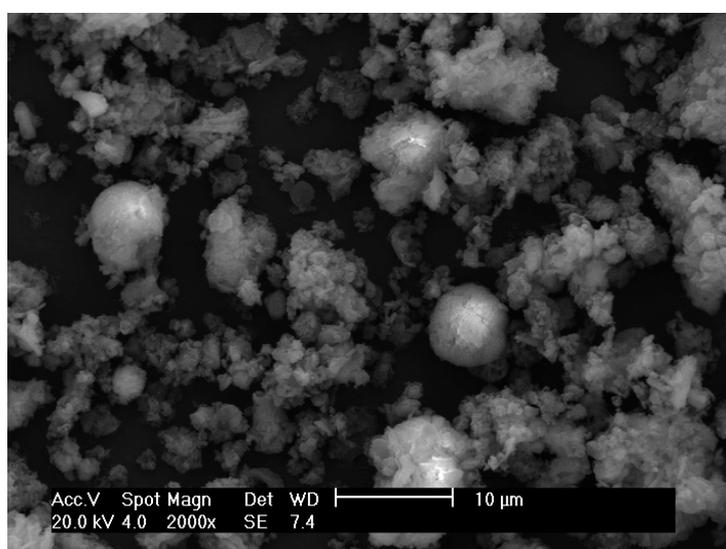


Figura 4.16: Microscopia Eletrônica de Varredura - 10 μm .

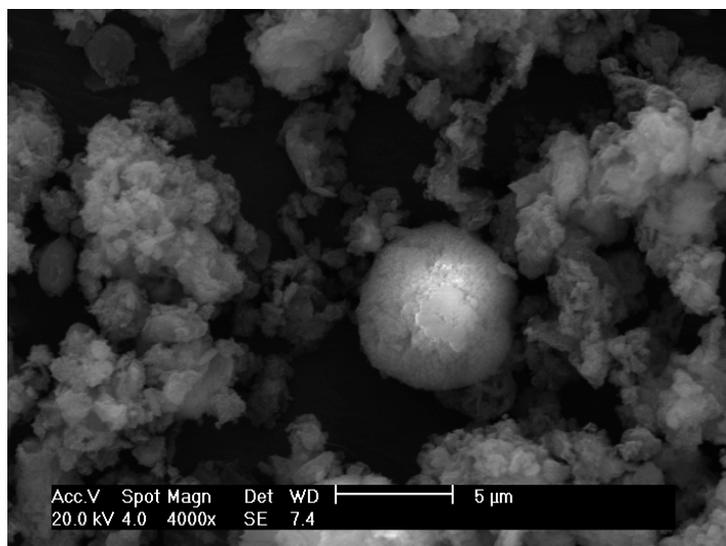


Figura 4.17: Microscopia Eletrônica de Varredura - 5 μ m.

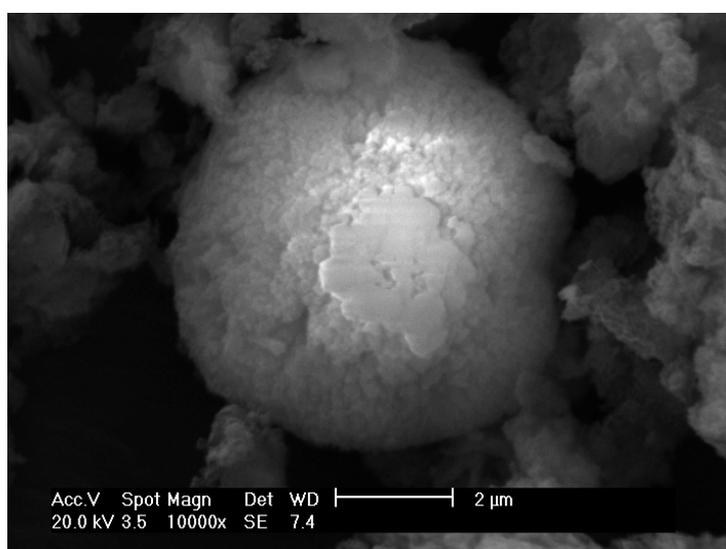


Figura 4.18: Microscopia Eletrônica de Varredura - 2 μ m.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

O novo método de síntese por coprecipitação de carbonato de cálcio apresentado neste trabalho mostrou-se altamente eficaz naquilo que se propôs: produzir carbonato de cálcio na fase calcita nominalmente pura e dopada com manganês a 1 e 3% com elevada pureza e com partículas nanométricas.

Utilizamos a técnica de BET e MEV, a fim de conhecermos a área superficial específica e a morfologia das partículas produzidas por este novo método. Verificamos que a amostra Mn1%B (calcita dopada com manganês a 1% a temperatura ambiente) apresenta uma fraca luminescência na frequência de 465 *nm*. Um estudo mais detalhado das propriedades vibracionais das amostras foi realizado através da técnica de absorção da radiação eletromagnética na região do infravermelho médio. Com a técnica de infravermelho constatamos o modo de Fröhlich na frequência 1428.9 cm^{-1} , bem como as frequências dos fônons longitudinais (1435.9 cm^{-1}) e transversais (1403.4 cm^{-1}). Por fim, observamos que a medida que aumentamos a quantidade de manganês, ou seja, dopamos as amostras com mais metal, obtemos uma diminuição das frequências longitudinal e transversal dos fônons.

Dando continuidade a este trabalho, a próxima etapa seria obter um maior controle do tamanho das partículas e verificar a luminescência em amostras com diferentes dopagens do íon manganês o que seria de fundamental importância para

as indústrias e, principalmente, para a sociedade como um todo devido suas variadas aplicações como por exemplo, marcadores biológicos luminescentes e transporte de fármacos dentro do corpo humano.

Bibliografia

- [1] MEDEIROS E.L. ALBUQUERQUE, F. M. J. E. C. S.; FREIRE, V. Electronic and optical properties of CaCO_3 calcite, and excitons in Si@CaCO_3 and $\text{CaCO}_3\text{@SiO}_2$ core-shell quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics - IOPscience*, v. 40, p. 5747–5752, 2007.
- [2] MEDEIROS E.L. ALBUQUERQUE, F. M. J. E. C. V. F. S. Structural, electronic, and optical properties of CaCO_3 aragonite. *Chemical Physics Letters*, v. 430, p. 293–296, 2006.
- [3] MEDEIROS E.L. ALBUQUERQUE, F. M. J. E. C. V. F. S. First-principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO_3 vaterite. *Chemical Physics Letters*, v. 435, p. 59–64, 2007.
- [4] MATSUDA, M. S. e S. Structure of vaterite and infrared spectra. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 129, p. 405–410, 1969.
- [5] WEHRMEISTER A. L. SOLDATI, D. E. J. T. H. e. W. H. U. Raman spectroscopy of synthetic, geological and biological vaterite: a raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 193–201, 2010.
- [6] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1nd edition. ed. Cornell University: College Edition, 1976. ISBN 0-03-083993-9.
- [7] DICKINSON, S. R.; MCGRATH, K. M. Quantitative determination of binary and tertiary calcium carbonate mixtures using powder x-ray diffraction. *Analyst*, v. 126, p. 1118–1121, 2001.
- [8] TANG JIAGUO YU, X. Z. H. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 831–835, 2009.

- [9] HAN GUNAWAN HADIKO, M. F. M. T. Y. S. Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of $CaCO_3$ prepared by bubbling method. *Journal of Crystal Growth*, v. 276, p. 541–548, 2005.
- [10] MAO, P. D. S. Y. Molecular hartreefock model of calcium carbonate. *Journal of Molecular Structure*, v. 419, p. 173–184, 1997.
- [11] GUILLEMIN G., P. J.-L. F. J.; CHETAİL, M. The use of coral as a bone graft substitute. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 21, p. 557–567, 1987.
- [12] HENISCH, H. K. *Crystal Growth in Gels*. Segunda edição. Pennsylvania: The Pennsylvania State University Press, 1973. ISBN 0-486-68915-8.
- [13] HENISCH, H. K. *Crystal Growth in Gels and Liesegang Rings*. Primeira edição. United States of America: Cambridge University Press, 1988. ISBN 0 521 34503 0.
- [14] HAGIYA MASANORI MATSUI, Y. K. K.; AKAHAMA, Y. The crystal data and stability of calcite iii at high pressures based on single-crystal x-ray experiments. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, v. 100, p. 31–36, 2005.
- [15] SÁNCHEZ-PASTOR FRANCISCO JAVIER LUQUE DEL VILLAR, R. P. G. N. Mineralogía ii de grado en geología. prácticas. 2. introducción a la descripción de visu de minerales. *REDUCA (Geología)*, v. 3, p. 17–30, 2011.
- [16] DEER ROBERT ANDREW HOWIE, J. Z. W. A. *Introduction to the Rock-forming Minerals*. 2nd edition. ed. Pennsylvania State University: Longman Scientific Technical, 1992. ISBN 0582300940.
- [17] BALMAIN J., H. B.; LOPEZ, E. Fourier transform infrared spectroscopy (ftir) and x-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother of pearl (nacre) from the shell of the mollusc pinctada maxima. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 48, p. 749–754, 1999.
- [18] EASTON, A. J.; CLAUGHER, D. Variations in a growth form of synthetic vaterite. *Mineralogical Magazine*, v. 50, p. 332–336, 1986.
- [19] GRASBY, S. E. Naturally precipitating vaterite (μ - $CaCO_3$) spheres: Unusual carbonates formed in an extreme environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 1659–1666, 2003.
- [20] SKINNER JOHN P. LAFEMINA, H. J. F. J. A. J. Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *American Mineralogist*, v. 79, p. 205–214, 1994.
- [21] BAER, D.; BLANCHARD, J. D. L. Studies of the calcite cleavage surface for comparison with calculation. *Applied Surface Science*, v. 72, p. 295–300, 1993.

- [22] WANG, Z.; COWLEY, J. Reflection electron energy loss spectroscopy (reels): A technique for the study of surfaces. *Surface Science*, v. 193, p. 501–512, 1988.
- [23] LATTAUD SERGE VILMINOT, C. H. H. P. J. S. P. G. K. Index of refraction enhancement of calcite particles coated with zinc carbonate. *Solid State Sciences*, v. 8, p. 1222–1228, 2006.
- [24] YU, J. H. e K. Enhanced nonlinear optical responses of materials: Composite effects. *Physics Reports*, v. 431, p. 87–172, 2006.
- [25] STROUD, O. L. e D. Maxwell garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Applications to conducting polymers. *Physical Review B*, v. 56, p. 8035–8046, 1997.
- [26] MARTIN, T. Lattice dynamics of ionic microcrystals. *Physics Review B*, v. 7, p. 3906, 1973.
- [27] GUARNIERI, A. A. *Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$* . Tese (Doutorado) — UFMG, Novembro 2005.
- [28] KERR, C. K. H. e P. F. Infrared study of the carbonate minerals. *The American Mineralogist*, v. 45, p. 311–324, 1960.
- [29] KEDRA-KRÓLIK, K.; GIERYCZ, P. Precipitation of nanostructured calcite in a controlled multiphase process. *Journal of Crystal Growth*, v. 311, p. 3674–3681, 2009.
- [30] KLOBES, P.; MEYER, K.; MUNRO, R. G. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. 1nd edition. ed. WASHINGTON: Special 960-17, 2006. ISBN 978-85-7139-868-9.