

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo sobre composição de fases e
propriedades do FePO_4 processado em
altas pressões**

Luciana Tavares

Dissertação realizada sob orientação do Professor Dr. Altair Sória Pereira e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Junho, 2008

Para meus pais, minha irmã e meu companheiro Rodrigo.

Agradecimentos

Aos meus familiares.

Ao meu companheiro Rodrigo, meu grande amor.

Ao professor Dr. Altair Sória Pereira, a professora Dra. Naira Maria Balzaretto e ao professor Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia pelo grande entusiasmo pela ciência que eles transmitem.

Ao professor Dr. Cláudio Perottoni pelas valiosas discussões e pela ajuda na realização das medidas por DSC e de difração de raios X no LNLS.

Ao Dr. Julien Haines pelas medidas de difração de raios X, pela ajuda na realização das medidas de espectroscopia Mössbauer, pelos artigos científicos enviados, enfim, pela disponibilidade em nos ajudar.

Ao Dr. Olivier Cambon pelo FePO_4 , sendo esse o material usado no desenvolvimento desta dissertação.

À equipe do LNLS pela oportunidade que tive de realizar medidas com radiação síncrotron, que foram de grande importância para este trabalho.

Ao senhor Otelo e aos funcionários da oficina pelo excelente trabalho.

Aos colegas do LAPMA do Instituto de Física da UFRGS, especialmente, à Jadna. A ajuda dessas pessoas foi fundamental.

Ao Jorge e à Águeda agradeço pelos conselhos.

Luciana Tavares

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Junho 2008

Resumo

O FePO_4 nas condições ambiente cristaliza em uma estrutura tipo berlinita, que é análoga ao quartzo. O estudo do comportamento sob pressão de compostos isoestruturais ao quartzo é importante tanto do ponto de vista tecnológico quanto de Geociências. No FePO_4 , transformações de fase ocorrem a pressões particularmente baixas, o que o torna um sistema modelo particularmente interessante para o estudo dessa classe de compostos. Nesse trabalho, foi investigada a composição de fases de amostras de FePO_4 de alta pureza processadas sob alta pressão (1,5 GPa, 2,5 GPa, 4,0 GPa e 7,7 GPa) e temperaturas de até 300°C, em uma câmara de alta pressão do tipo toroidal. O uso de um aquecimento moderado é uma garantia que o tratamento térmico atua como um alterador das condições cinéticas e não das condições de estabilidade termodinâmica. Isso permite que se dêem condições para o sistema evoluir para a situação de equilíbrio, permitindo a identificação de eventuais fases metaestáveis. As amostras foram estudadas usando diferentes técnicas de análise estrutural: difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. Os resultados não indicaram a coexistência de fases de alta pressão cristalinas e amorfas, como previamente referido na literatura. Para a amostra processada a 1,5 GPa e 300°C, foi observada a formação de uma nova fase cristalina, não identificada em trabalhos anteriores. Para amostras processadas a pressões de 2,5 GPa, ou maiores, foi confirmada a formação da fase tipo *Cmcm*, de acordo com outros autores. No entanto, essa fase sempre coexiste com outra fase minoritária, que parece ser uma deformação da estrutura produzida em pressões mais baixas.

Abstract

At ambient conditions, FePO_4 crystallizes in a berlinite-type structure, which is analogous to the quartz structure. A better understanding of the pressure behavior of quartz-like materials is important not only in Geosciences but also for several technological applications. The pressure induced phase transitions in FePO_4 happen at relatively low pressures, which makes this compound a very convenient model for the study of this class of materials. In this work, we have investigated the phase composition of high-purity FePO_4 samples previously submitted at high-pressure (1.5 GPa, 2.5 GPa, 4 GPa, and 7.7 GPa) and temperatures up to 300°C in a toroidal-type high-pressure chamber. The employment of moderate heating assures that the thermal treatment only changes the reaction kinetics, but not the thermodynamics stability conditions. This enables the system evolution for an equilibrium state, and the identification of possible metastable phases. The samples have been studied by several techniques of structural analysis: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. The results do not give any evidence for the coexistence of amorphous and crystalline high-pressure phases, as referred in the literature. For the sample processed at 1.5 GPa and 300°C, we observed the formation of a new crystalline phase, which was not identified in previous works. For the samples processed at 2.5 GPa, or higher, we confirmed the formation of a phase with $Cmcm$ symmetry, in agreement with other authors. However, this phase always coexists with a minor phase that seems to be a deformation of a structure produced at lower pressures.

Sumário

Agradecimentos	ii
Sumário	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Características estruturais e condições de estabilidade de compostos tipo-quartzo	4
2.2 Características estruturais do FePO_4	11
2.3 Comportamento do FePO_4 sob alta pressão	12
2.3.1 Estudos por difração de raios X	13
2.3.2 Estudos por espectroscopia Raman	19
2.3.3 Estudos por espectroscopia Mössbauer	21
2.3.4 Estudos por espectroscopia de infravermelho das transformações estruturais em FePO_4	23
2.4 Variações estruturais em fosfatos de ferro	27
2.4.1 Estruturas correspondentes a diferentes níveis de hidratação do FePO_4	27
2.4.2 Fosfatos de ferro com estequiometria distinta do FePO_4	30
2.5 Evolução possível das estruturas cristalinas ABO_4 sob pressão	42
2.6 Amorfização induzida pela aplicação de pressão	48
3 Metodologia e Técnicas Experimentais	52
3.1 Metodologia	52
3.2 Fundamentos gerais das técnicas de altas pressões	53
3.3 Sistema experimental utilizado	59
3.3.1 Câmaras Toroidais	60

3.3.2	Conjunto gaxeta / célula de reação	61
3.3.3	Prensa hidráulica e sistema de aquecimento	63
3.3.4	Calibração de pressão e temperatura	64
3.4	Técnicas de análise	68
3.4.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	68
3.4.2	Difração de raios X por dispersão angular	68
3.4.3	Difração de raios X com luz síncrotron	69
3.4.4	Espectroscopia Raman	71
3.4.5	Espectroscopia Mössbauer	72
4	Resultados e discussões	75
4.1	Caracterização do pó de partida	75
4.2	Medidas de FTIR <i>in situ</i>	78
4.3	Análise de amostras previamente processadas em altas pressões	80
4.3.1	Medidas XRD das amostras processadas à 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa	81
4.3.2	Medidas XRD das amostras processadas à 1,5 GPa	88
4.3.3	Medidas Raman	93
4.3.4	Medidas Mössbauer	95
5	Conclusão	99
	Apêndice A Tabelas de resultados	101
	Apêndice B Refinamento estrutural	106
	Apêndice C Indexação	114
	Referências	117

Lista de Tabelas

2.1	Dados estruturais para compostos isoestruturais ao α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).	7
2.2	Comparação entre as distâncias interatômicas e ângulos entre ligações para as estruturas tipo α -quartzo do SiO_2 , AlPO_4 e FePO_4 (Ng & Calvo, 1975).	13
2.3	Comparação dos modos Raman do α - FePO_4 e α - AlPO_4 (Murli et al., 1997).	20
2.4	Dados cristalográficos do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do FePO_4 (Song et al., 2002b).	28
2.5	Tabela comparativa dos volumes por fórmula unitária e das densidades de algumas fases do fosfato de ferro (Song et al., 2002b).	30
2.6	Tabela com as propriedades das diferentes formas de fosfato de ferro analisadas por Miller et al. (2002).	32
2.7	Redução do FePO_4 em fluxo de hidrogênio (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).	33
2.8	Coordenadas e vibrações térmicas do α - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Hoggins et al., 1983).	38
2.9	Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (\AA^2) para γ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Parada et al., 2003).	39
2.10	Coordenadas atômicas e fator de temperatura do β - $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Ijjaali et al., 1991).	41
2.11	Transformações em alta pressão de compostos tipo- ABO_4 (Fukunaga & Yamaoka, 1979).	45
2.12	Nomenclatura das estruturas-tipo e dos compostos ABX_4 (Bastide, 1987).	47
3.1	Valores de pressão de transformação polimórfica de alguns elementos e compostos utilizados para calibração de pressão.	65
4.1	Coordenadas dos diferentes átomos no FePO_4 (Mittal et al., 2002).	76
4.2	Valores esperados para parâmetros hiperfinos para o Fe.	96
4.3	Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para amostras de FePO_4	97
A.1	Tabelas com 2θ , d , área e FWHM do difratograma da amostra de FePO_4 de partida obtido com radiação síncrotron.	101

A.2	Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 2,5 GPa obtidos com radiação síncrotron.	102
A.3	Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 4 GPa obtidos com radiação síncrotron.	102
A.4	Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa obtidos com radiação síncrotron.	103
A.5	Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 1,5 GPa obtidos com radiação síncrotron.	103
A.6	Tabelas com os valores dos deslocamentos Raman do FePO_4 de partida e processado a 1,5 GPa.	104
A.7	Tabelas com os valores dos deslocamentos Raman do FePO_4 processado a 2,5 GPa.	105
A.8	Tabelas com os valores dos deslocamentos Raman do FePO_4 processado a 7,7 GPa.	105
B.1	Refinamento da estrutura $Cmcm$	107
B.2	Refinamento da estrutura $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	108
B.3	Refinamento da estrutura $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	109
B.4	Refinamento da estrutura $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	110
B.5	Refinamento da estrutura FeWO_4	111
B.6	Refinamento da estrutura ZnSO_4	113
C.1	Indexação da fase de alta pressão na amostra 1,5 GPa/300°C/2 h.	114
C.2	Indexação da fase de alta pressão na amostra 1,5 GPa/300°C/2 h.	115
C.3	Indexação da fase de alta pressão na amostra 1,5 GPa/300°C/2 h.	115
C.4	Indexação da fase de alta pressão na amostra 1,5 GPa/300°C/2 h.	116

Lista de Figuras

2.1	Estrutura do α -quartzo vista ao longo do eixo c	4
2.2	Estruturas tipo α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).	5
2.3	Projeção do β -quartzo (Philippot et al., 1994, Grimm & Dorner, 1975).	6
2.4	Evolução do ângulo de rotação δ como uma função da temperatura para alguns materiais tipo α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).	6
2.5	Evolução da razão dos parâmetros de rede c/a como uma função da pressão para uma série de compostos isoestruturais ao α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).	8
2.6	Transições de fase P-T do SiO_2 (Hemley, 1998).	9
2.7	Estrutura da coesita e da stishovita (Hemley, 1998).	9
2.8	Representação do CaCl_2 (Teter & Russel, 1998) e da transição da stishovita para a estrutura CaCl_2 (Heaney et al., 1994).	10
2.9	Representação da estrutura de alta pressão do FePO_4	14
2.10	Padrão de difração de raios X por dispersão em energia do FePO_4 (Pasternak et al., 1998).	15
2.11	Padrão de difração de raios X por dispersão angular do FePO_4 em diferentes pressões e após descompressão (Pasternak et al., 1997).	16
2.12	Padrão de difração de raios X de amostras de FePO_4 (Dompablo et al., 2006).	17
2.13	Padrão de difração de raios X do FePO_4 (Joshi et al., 1998).	18
2.14	Espectros Raman do FePO_4 cristalino em diferentes pressões até 18 GPa a após descompressão (Pasternak et al., 1997).	19
2.15	Espectro Raman do α - FePO_4 e do AlPO_4 sob diferentes pressões (Murli et al., 1997, Gillet et al., 1995).	21
2.16	Espectro Mössbauer do FePO_4 obtido em diversas pressões (Pasternak et al., 1997).	22
2.17	Espectros FTIR de amostras de FePO_4 (Dompablo et al., 2006).	24
2.18	Espectro infravermelho do FePO_4 vítreo (Ray et al., 1999).	25
2.19	Espectro de infravermelho por transmissão do FePO_4 (Alptekin et al., 1999).	26
2.20	Espectro infravermelho do FePO_4 (Yu et al., 2007).	26

2.21	Difração de raios X do FePO_4 em diferentes temperaturas (Song et al., 2002a).	28
2.22	Padrões de difração de raios X do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico (Song et al., 2002b).	29
2.23	Reações de preparação de diferentes formas de fosfatos de ferro (Miller et al., 2002).	31
2.24	Espectro Mössbauer ^{57}Fe obtido em temperatura ambiente para FePO_4 amorfo aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).	31
2.25	Padrão de difração de raios X do FePO_4 amorfo aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).	33
2.26	Padrão de difração de raios X do FePO_4 cristalino aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).	34
2.27	Espectro Mössbauer ^{57}Fe obtido em temperatura ambiente para FePO_4 cristalino aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).	35
2.28	Padrão de difração de raios X do fosfato de ferro reduzido por ácido isobutírico (Muneyama et al., 1996).	36
2.29	Relação entre os picos de altos ângulos no padrão de difração de raios X e a extensão da redução (Muneyama et al., 1996).	37
2.30	Resumo esquemático das mudanças estruturais devido a oxidação-redução do fosfato de ferro (Muneyama et al., 1996).	37
2.31	Estrutura do $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ao longo de (100) (Parada et al., 2003).	38
2.32	Estrutura do $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ao longo de (001) (Parada et al., 2003).	39
2.33	Comparação entre as formas polimórficas $\text{C}\bar{1}$ e γ do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Parada et al., 2003).	40
2.34	Representação esquemática dos dois tipos de clusters Fe_3O_{12} na estrutura do $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (a) e $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (b) (Bonnet & Millet, 1996).	41
2.35	Trímero do $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e um hipotético do $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Elbouaanani et al., 2002).	42
2.36	Coordenadas do $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Elbouaanani et al., 2002).	43
2.37	Diagrama de classificação dos compostos tipo- ABO_4 (Fukunaga & Yamaoka, 1979).	44
2.38	Esquema das transformações de fase induzidas pela pressão em compostos tipo- ABO_4 (Fukunaga & Yamaoka, 1979).	45
2.39	Possível evolução das estruturas ABX_4 sob pressão (Bastide, 1987).	46
2.40	Diagrama atualizado da evolução das estruturas ABX_4 sob pressão (Manjón et al., 2007).	48
2.41	Esquema geral dos mecanismos que geram amorfização induzida pela aplicação de pressão (AIP) (Varga, 2005).	50
3.1	Sistema pistão-cilindro.	54

3.2	Bigornas de Bridgman.	55
3.3	Câmara Girdle.	57
3.4	Câmara Belt.	57
3.5	Câmara de Bigornas de Diamante - DAC.	58
3.6	Câmaras de bigornas com perfil.	59
3.7	Câmara toroidal usada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.	60
3.8	Distribuição de pressão na gaxeta durante o processo.	60
3.9	Desenho em corte da montagem da configuração de processamento.	63
3.10	Diagrama elétrico do sistema de aquecimento.	64
3.11	Vista da montagem para a calibração de pressão.	65
3.12	Circuito elétrico para a calibração de pressão e temperatura.	66
3.13	Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.	66
3.14	Montagem para calibração de temperatura.	67
3.15	Curvas de calibração entre potência e temperatura.	67
3.16	Padrão XRD feito em laboratório registrado numa “image plate” e o difratograma do padrão registrado na “image plate”.	69
3.17	Cone de difração.	69
3.18	Representação esquemática simplificada da linha XRD-1 com seus dois difratômetros (LNLS, 2008).	70
3.19	Difratômetro Huber de 3+1 círculos.	71
3.20	Esquema do equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS.	73
4.1	Refinamento via FullProf para o pó de partida do FePO_4 da medida feito com radiação síncrotron.	76
4.2	Refinamento via FullProf para o pó de partida do FePO_4 da medida feita em laboratório com tubo de Mo.	77
4.3	Espectro de infravermelho de FePO_4 disperso em KBr.	78
4.4	Espectros de infravermelho de FePO_4 disperso em KBr na câmara de bigornas de diamantes.	79
4.5	Espectros de infravermelho de FePO_4 disperso em KBr na câmara de bigornas de diamantes em 1,6 GPa, 2,6 GPa e 3,9 GPa.	80
4.6	Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO_4 processadas em 2,5 GPa.	81
4.7	Difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 2,5 GPa obtidos com radiação síncrotron.	82
4.8	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron da amostra de FePO_4 processada em 2,5 GPa/300°/30 min.	83

4.9	Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO ₄ processadas em 4 GPa.	83
4.10	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO ₄ processadas em 4 GPa.	84
4.11	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostra de FePO ₄ processada em 4 GPa/300°C/2 h.	85
4.12	Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO ₄ processadas em 7,7 GPa.	85
4.13	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO ₄ processadas em 7,7 GPa.	86
4.14	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO ₄ processadas em 7,7 GPa.	87
4.15	Variação com a pressão, para diferentes temperaturas de processamento, da razão das intensidade $I_{Cmcm}/I_{Cmcm}+I_{Berlinita}$	87
4.16	Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO ₄ processadas em 1,5 GPa.	88
4.17	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO ₄ processadas em 1,5 GPa.	89
4.18	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostra de FePO ₄ processadas em 1,5 GPa/300°C/2 h.	89
4.19	Difratograma obtido com radiação síncrotron para amostra de FePO ₄ processada em 1,5 GPa/300°C/2 h.	90
4.20	Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO ₄ processadas em diferentes condições de pressão e 300°C.	91
4.21	Espectros Raman-LCVN obtidos para amostras de FePO ₄ processadas em 1,5 GPa.	93
4.22	Espectros Raman-LCVN obtidos para amostras de FePO ₄ processadas em 2,5 GPa.	94
4.23	Espectros Raman-LCVN obtidos para amostras de FePO ₄ processadas em 4 GPa.	94
4.24	Espectros Raman feitos no LAPMA nas amostras de FePO ₄ processadas em 7,7 GPa.	95
4.25	Medidas Mössbauer das amostras processadas em 1,5 GPa/300°C/30 min, 4 GPa/Temperatura ambiente/30 min e 4 GPa/300°C/30 min.	96
B.1	Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase <i>Cmcm</i> e da fase berlinita do FePO ₄ . . .	107

B.2	Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase <i>Cmcm</i> , da fase berlinita do FePO ₄ e da fase γ -Fe ₂ P ₂ O ₇	108
B.3	Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase <i>Cmcm</i> , da fase berlinita do FePO ₄ e da fase α -Fe ₂ P ₂ O ₇	109
B.4	Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase <i>Cmcm</i> , da fase berlinita do FePO ₄ e da fase β -Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₂	110
B.5	Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase <i>Cmcm</i> , da fase berlinita do FePO ₄ e da fase FeWO ₄	111
B.6	Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase <i>Cmcm</i> , da fase berlinita do FePO ₄ e da fase ZnSO ₄	112

Capítulo 1

Introdução

O FePO_4 cristaliza nas condições ambiente em uma estrutura que é análoga à da fase quartzo do óxido de silício (SiO_2), sendo que o óxido de silício possui uma grande importância tanto em Ciência dos Materiais como em Ciências da Terra. O estudo de compostos isoestruturais ao quartzo, além de permitir uma melhor compreensão do diagrama de fases do SiO_2 , possibilita o desenvolvimento de novos materiais com propriedades de interesse tecnológico como, por exemplo, materiais de dureza elevada ou piezoelétricos mais eficientes.

A estrutura desses materiais, formada por hélices de tetraedros conectados pelo vértice, é suscetível ao fenômeno de amorfização sob pressão, que pode alterar significativamente suas propriedades. O fenômeno de amorfização induzida pela aplicação de pressão (AIP) vem sendo discutido há mais de 30 anos (Sharma & Sikka, 1996, Ponyatovsky & Barkalov, 1992, Arora, 2001, Pereira et al., 2003). A natureza do fenômeno é complexa e sua origem é bastante controversa, sendo possivelmente associada a diferentes mecanismos em diferentes classes de materiais. Algumas das propriedades observadas para fases amorfas de alta pressão (como anisotropia e efeito de memória) indicam que suas estruturas podem ser significativamente diferentes das estruturas de fases vítreas convencionais, obtidas por resfriamento rápido de líquidos. A manutenção de um certo nível de ordem (de curto alcance), necessária para explicar essas propriedades, é considerada em alguns modelos, que descrevem a AIP como uma consequência de uma transição entre fases cristalinas, frustrada por razões cinéticas (Cohen et al., 2002).

Em alguns trabalhos recentes, porém, os efeitos de anisotropia e memória estrutural foram associadas à presença de uma fase cristalina altamente desordenada, que seria estável ou metaestável sob alta pressão (Haines et al., 2001). Nesse caso, não existiria exatamente

uma transição para uma fase amorfa, mas uma transição para uma fase cristalina nano-estruturada. Por outro lado, alguns dos resultados também foram interpretados como uma mistura de uma fase cristalina e uma fase amorfa (Pasternak et al., 1997).

No estudo das alterações estruturais induzidas pela pressão nessa classe de compostos, o FePO_4 é particularmente interessante. Nele, transformações de fase que envolvem mudanças de coordenação do Fe ocorrem a pressões relativamente baixas (2 GPa - 3 GPa) (Pasternak et al., 1997), se comparadas, por exemplo, com as transições no SiO_2 , que implicam em mudanças de coordenação do Si em pressões entre 7 e 55 GPa (Hemley, 1998).

O interesse em compreender a natureza e as condições de obtenção de diversas variações estruturais em altas pressões no FePO_4 , além do interesse geral em materiais isoestruturais ao quartzo também é conseqüência das possíveis aplicações tecnológicas desse material. No trabalho de Dompablo et al. (2006), por exemplo, foi encontrado que amostras cristalinas de alta pressão do FePO_4 exibem atividade eletroquímica com um processo de inserção de lítio ocorrendo em 3 V, o que não é observado no FePO_4 de partida, ou seja, a atividade eletroquímica de fases de alta pressão do FePO_4 não pode ser descartada. Essas pesquisas têm sido realizadas na identificação e desenvolvimento de novos materiais para uso como eletrodos em baterias recarregáveis que devem suportar uma alta densidade de energia, ter baixo impacto ecológico, operar em condições extremas de temperatura e ser relativamente baratos de produzir (Hunt et al., 2006, Burba & Frech, 2006, Laffont et al., 2006, Allen et al., 2007). O fosfato de ferro também é usado para reações de desidrogenação oxidante, porque os cátions Fe podem facilmente ser reduzidos ou oxidados dando origem ao par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

Dentro desse contexto, nossa proposta envolve o estudo do efeito de diferentes condições experimentais como pressão, temperatura e o tempo de processamento sobre a natureza e a fração relativa de fases recuperadas em amostras de FePO_4 , após seu processamento em alta pressão. De particular interesse é a investigação da ocorrência ou não de amorfização e dos mecanismos de alteração estrutural induzidos por altas pressões em FePO_4 .

Para uma melhor compreensão do problema de interesse, a apresentação dessa dissertação está estruturada da seguinte forma. No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica das características estruturais e de estabilidade de compostos tipo quartzo com uma seção especial para o FePO_4 . Nessa seção são descritos alguns resultados de estudos do seu comportamento sob alta pressão, obtidos com o uso de diferentes técnicas de análise. Esses resultados, encontrados na literatura, serão usados na interpretação dos nossos dados.

No capítulo 3 está descrita a metodologia e os fundamentos gerais das técnicas de altas pressões usadas para preparação das amostras de fosfato de ferro, bem como informações de cada uma das técnicas que foram usadas na análise das amostras processadas em altas pressões.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da caracterização do nosso pó de partida por medidas de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho e das medidas feitas por difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer das amostras de FePO_4 processadas em diferentes condições de pressão, temperatura e tempo. No capítulo 5 estão as nossas conclusões sobre os resultados do nosso trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Características estruturais e condições de estabilidade de compostos tipo-quartzo

Sob condição ambiente, existem poucos compostos isoestruturais ao α -quartzo conhecidos. A estrutura do α -quartzo (figura 2.1) é formada de hélices de tetraedros de SiO_4 conectados pelo vértice e cristaliza no grupo espacial trigonal $P3_121$ ou $P3_221$, correspondendo a hélices no sentido horário ou anti-horário. O intercrescimento dessas duas formas é chamada maclagem tipo Brasil (“Brazil twinning”). Um segundo tipo de maclagem (“Dauphiné twinning”) pode surgir de uma deformação associada a rotação dos tetraedros (Haines & Cambon, 2004).

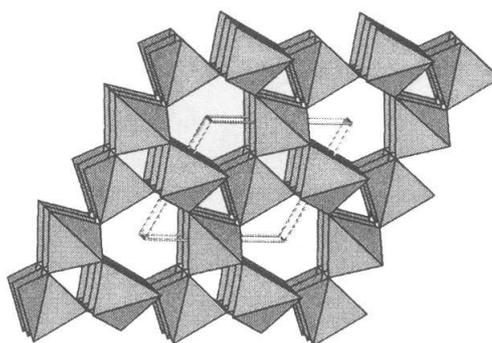


Figura 2.1: Estrutura do α -quartzo vista ao longo do eixo c (Hemley, 1998).

A estrutura tipo α -berlinita de compostos ABO_4 ($A = \text{B, Al, Ga, Fe}$; $B = \text{P, As}$) é análoga à estrutura α -quartzo, consistindo de um arranjo de hélices de tetraedros. No

entanto, o parâmetro c é dobrado por haver uma alternância entre os tetraedros de AO_4 e BO_4 , enquanto que no SiO_2 os tetraedros são sempre de SiO_4 (figura 2.2).

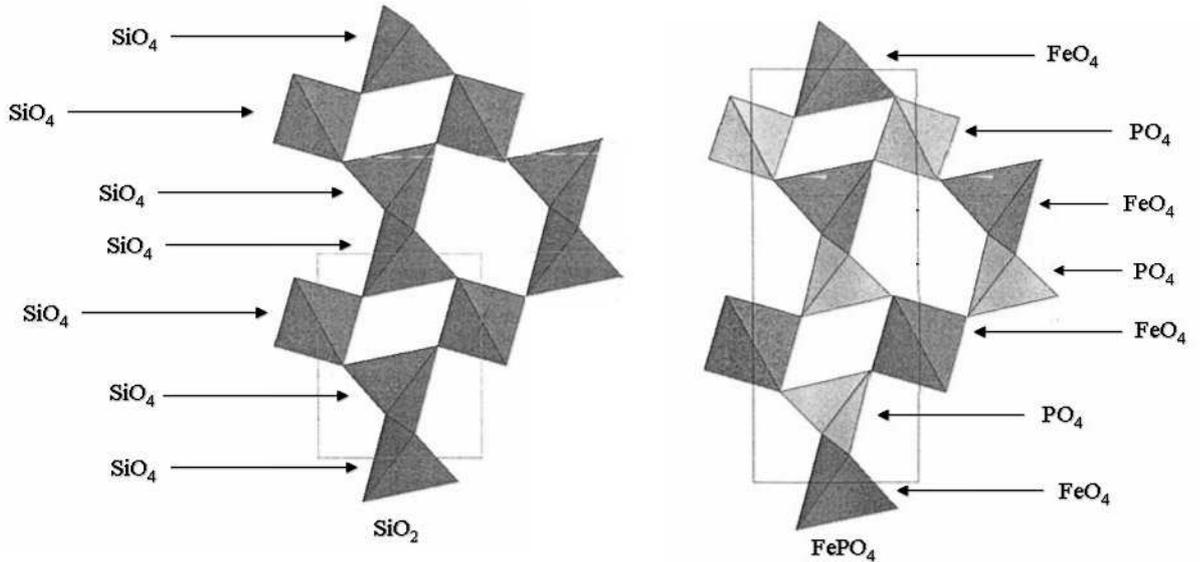


Figura 2.2: Representação polidral das estruturas cristalinas tipo α -quartzo do SiO_2 e tipo α -berlinita do $FePO_4$. Os poliedros contendo Si ou Fe são cinza-escuros e os poliedros contendo P são cinza-claros. Adaptado de Haines & Cambon (2004).

As propriedades e a estabilidade desses materiais dependem fortemente de particularidades desse arranjo estrutural básico, especialmente do ângulo de ligação intertetraedral (θ) e do ângulo de rotação tetraedral (δ), que são definidos tomando como referência a orientação dos tetraedros na fase de alta temperatura do quartzo (fase β), figura 2.3. Esses ângulos são altamente dependentes da natureza dos cátions A e B e dos parâmetros externos pressão e temperatura (Haines & Cambon, 2004), sendo diretamente relacionados, no caso de um tetraedro ideal, pela relação (Grimm & Dorner, 1975):

$$\cos \theta = \frac{3}{4} - \left[\cos \delta + \frac{1}{2\sqrt{3}} \right]^2. \quad (2.1)$$

O aumento da temperatura tende a reduzir a distorção estrutural (decréscimo de δ , aumento de θ) nos materiais tipo α -quartzo com uma tendência geral para a estrutura tipo β -quartzo, para a qual $\delta = 0^\circ$ (ver figura 2.4). A possibilidade de rotação tetraedral representa um importante mecanismo de dilatação térmica nas estruturas tipo α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).

Para os compostos ABO_4 os tetraedros AO_4 e BO_4 têm ângulos de rotação distintos e existem dois ângulos intertetraedrais $\angle A-O1-B$ e $\angle A-O2-B$ devido aos dois átomos de oxigênios cristalograficamente não equivalentes presentes na célula unitária dobrada em

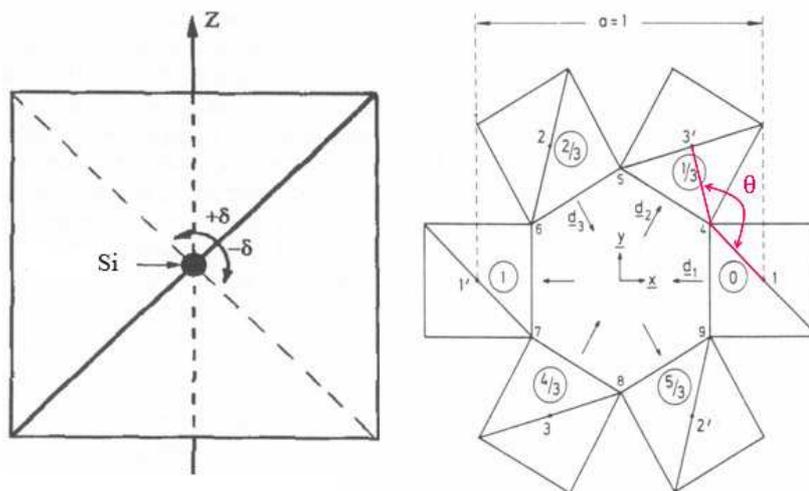


Figura 2.3: Na figura da esquerda está a projeção de um tetraedro de SiO_4 , ao longo do eixo de rotação dois da estrutura cristalina do β -quartzo, mostrando as duas possibilidades de rotação, $\pm \delta$, da estrutura β - para α -quartzo (Philipot et al., 1994). Na figura da direita está a projeção da estrutura β -quartzo no plano x, y . Os valores nos círculos mostram a altura relativa dos átomos A e B acima do plano x, y . Os eixos de rotação d_1 - d_3 estão indicados (Grimm & Dorner, 1975).

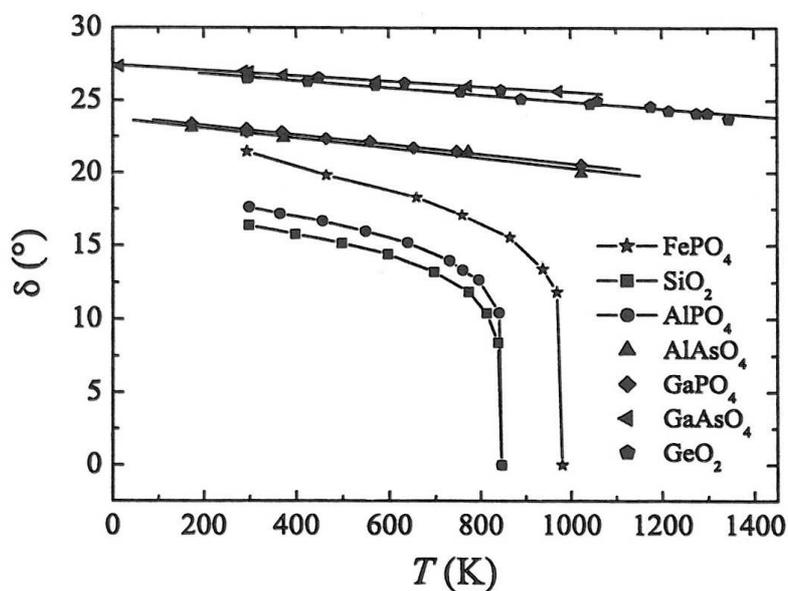


Figura 2.4: Evolução do ângulo de rotação δ como uma função da temperatura para alguns materiais tipo α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).

relação àquela do quartzo. Na tabela 2.1 estão os valores de δ e θ para alguns compostos que adotam a estrutura tipo α -quartzo (ou α -berlinita) (Haines & Cambon, 2004).

Composto	a (Å)	c (Å)	ρ (g/cm ³)	$A-X_{av}$ (Å)	$B-X_{av}$ (Å)	θ_{av} (°)	δ_{av} (°)
BeF ₂	4.7329	5.1788	2.3300	1.543	—	144.6	15.7
BPO ₄	4.4605	9.9000	3.0890	1.460	1.522	138.5	19.7
BAsO ₄	4.547	10.304	4.0430	1.469	1.677	131.4	24.6
AlPO ₄	4.937	10.926	2.6300	1.736	1.521	142.4	17.6
Al _{0,33} Ga _{0,67} PO ₄	4.9082	11.0067	3.2650	1.792	1.525	136.6	22.0
AlAsO ₄	5.027	11.213	3.3700	1.742	1.666	135.4	22.6
SiO ₂	4.9137	5.4047	2.6500	1.609	—	143.6	16.2
Si _{0,56} P _{0,44} O _{1,56} N _{0,44}	4.8416	5.3376	2.7800	1.598	—	141.1	17.2
PON	4.757	5.2460	2.9600	1.573	—	140.6	17.3
FePO ₄	5.027	11.234	3.0400	1.854	1.527	137.8	21.5
GaPO ₄	4.899	11.034	3.5800	1.816	1.525	134.6	23.3
GaAsO ₄	4.9942	11.3816	4.2400	1.824	1.674	129.6	26.5
GeO ₂	4.9845	5.6477	4.2700	1.738	—	130.0	26.0

Tabela 2.1: Dados estruturais (parâmetros de rede, densidade, distâncias interatômicas, ângulo intertetraedral e o ângulo de rotação) para compostos isoestruturais ao α -quartzo onde $X = O, F, N$; $A = B, Al, Ga, Fe$; $B = P, As$ (Haines & Cambon, 2004).

No FePO₄ o ângulo intertetraedral Fe-O-P aumenta e o ângulo de rotação tetraedral diminui fortemente com a transição de fase α - β , de primeira ordem, em aproximadamente 980 K. A transformação α - β no quartzo e no AlPO₄ são observadas em 846 K e 860 K, respectivamente (Ng & Calvo, 1975). A expansão térmica na fase α do FePO₄ é fortemente não linear e dominada por variações dos ângulos intertetraedrais, enquanto que praticamente não existe expansão térmica na fase β devido à ausência desses mecanismos. Os parâmetros estruturais do FePO₄ ($\delta = 21,5^\circ$ e $\theta = 137,8^\circ$) estão próximos dos valores limites a partir dos quais a transição α - β em compostos isoestruturais ao quartzo não é observada (ângulos δ maiores que 22° e ângulos θ menores que 136°) (Haines et al., 2003, Aliouane et al., 2002, 2000).

O aumento da pressão tem o efeito oposto do aumento da temperatura sobre as estruturas cristalinas isoestruturais ao quartzo. Sob alta de pressão, a distorção estrutural corresponde ao decréscimo no ângulo intertetraedral e ao aumento no ângulo de rotação. A conseqüente evolução da razão dos parâmetros de rede c/a como uma função da pressão, para uma série de compostos isoestruturais ao α -quartzo, é apresentada na figura 2.5.

Em pressões elevadas, estruturas que permitem um empacotamento atômico mais denso podem tornar-se estáveis em relação à estrutura tipo quartzo. Essas estruturas serão obtidas pela rotação das unidades tetraedrais e/ou mudança do número de coordenação.

No caso do SiO₂, isso dá lugar a uma seqüência de transições polimórficas (α -quartzo \rightarrow coesita \rightarrow stishovita \rightarrow CaCl₂ \rightarrow α -PbO₂ \rightarrow $Pa\bar{3}$), que corresponde a uma mudança do número de coordenação do silício, de 4 para 6, a partir da stishovita (figura 2.6).

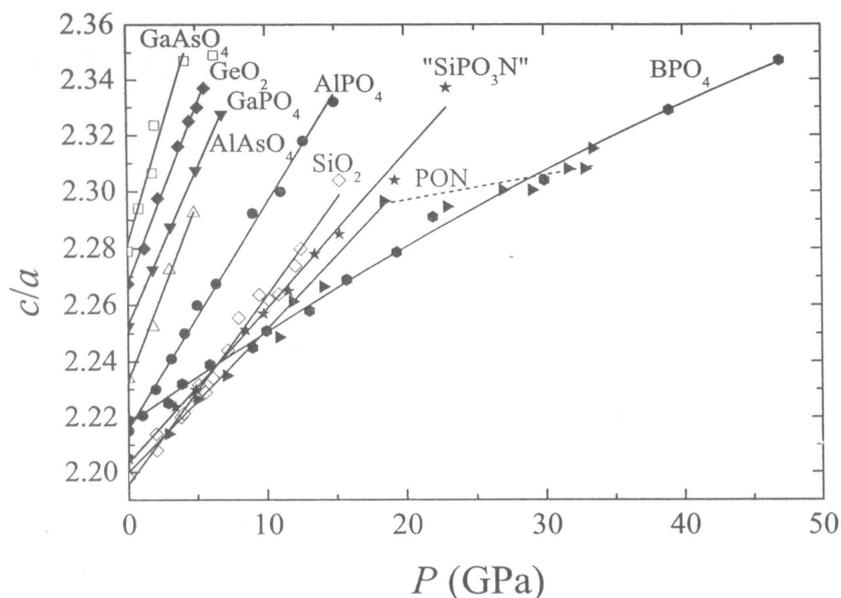


Figura 2.5: Evolução da razão dos parâmetros de rede c/a como uma função da pressão para uma série de compostos isoestruturais ao α -quartzo (Haines & Cambon, 2004).

A coesita é o polimorfo estável da sílica sob alta pressão entre aproximadamente 3 e 6 GPa à temperatura ambiente. Nela a coordenação do Si é ainda tetraedral, mas a simetria do grupo espacial é monoclinica $C2/c$ ou Cc . Os tetraedros, conectados pelo vértice, unem-se para formar dois anéis com quatro membros simetricamente distintos. Os anéis estão ligados para formar cadeias paralelas ao eixo c (figura 2.7) (Hemley, 1998).

A stishovita é um polimorfo denso da sílica, estável à temperatura ambiente entre 7 e 55 GPa, com Si na coordenação octaedral e estrutura tipo rutila. Essa estrutura consiste de cadeias de octaedros SiO_6 conectados pelas arestas. Cada cadeia é ligada a outras quatro cadeias alinhadas em eixos de hélices 4_2 do grupo espacial tetragonal $P4_2/mnm$ (figura 2.7) (Hemley, 1998).

A fase pós-stishovita com estrutura CaCl_2 é encontrada acima de, aproximadamente, 55 GPa. A transição da stishovita para a estrutura CaCl_2 envolve uma leve rotação dos octaedros SiO_6 , resultando num maior empacotamento e na mudança de simetria para o grupo ortorrômbico $Pnmm$. Como essa alteração estrutural não envolve rompimento de ligações, não há barreiras cinéticas importantes, como as presentes nas transformações de caráter reconstutivo observadas em pressões mais baixas (figura 2.8) (Hemley, 1998).

Acima de 95 GPa as fases continuam sendo tipo- CaCl_2 . Muitas estruturas pós-stishovita têm sido propostas, incluindo CaF_2 , Fe_2N e a estrutura tipo pirita $P\bar{a}3$ (Hemley, 1998).

Além dessas transformações entre formas cristalinas, o α -quartzo, dependendo das condições de processamento, transforma-se - possivelmente via um polimorfo metaestável

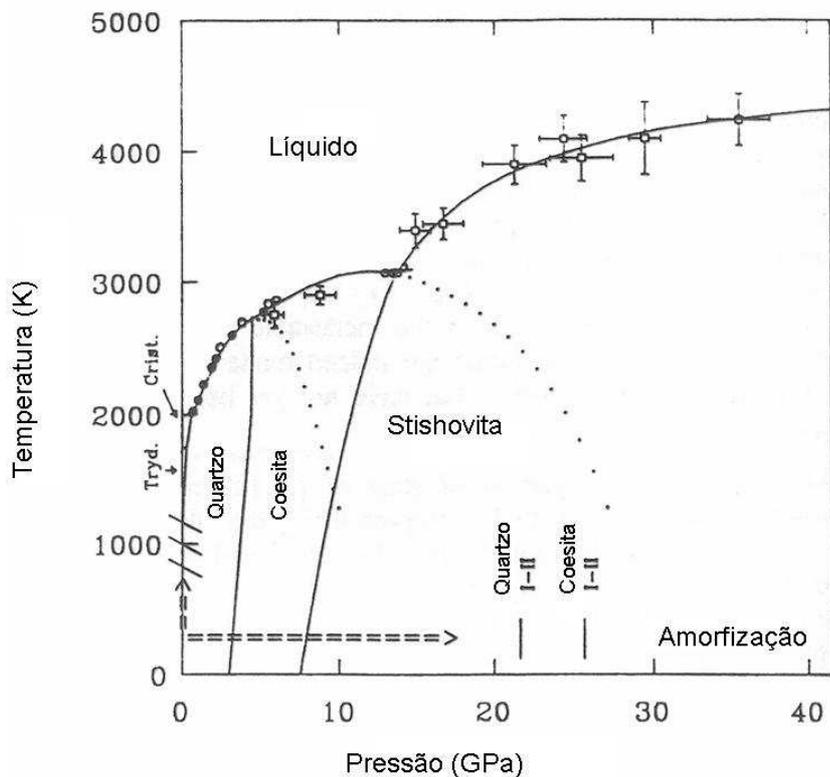


Figura 2.6: Diagrama de fases P-T do SiO_2 indicando as diferentes formas cristalinas observadas e as regiões de obtenção de fases amorfas (Hemley, 1998).

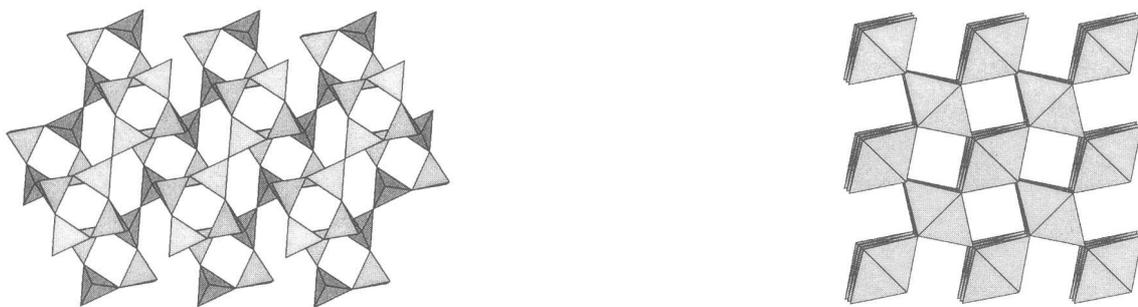


Figura 2.7: Na figura da esquerda está a estrutura da coesita vista segundo o eixo b . Duas camadas de cadeias de anéis de tetraedros de quatro membros estão mostrados. Os anéis são paralelos ao eixo c . Na figura da direita é representada a estrutura da stishovita vista segundo o eixo c (Hemley, 1998).

intermediário - para uma fase amorfa perto de 20 GPa (Hemley et al., 1988). A temperatura, necessária para que a amorfização induzida pela aplicação de pressão ocorra, é baixa

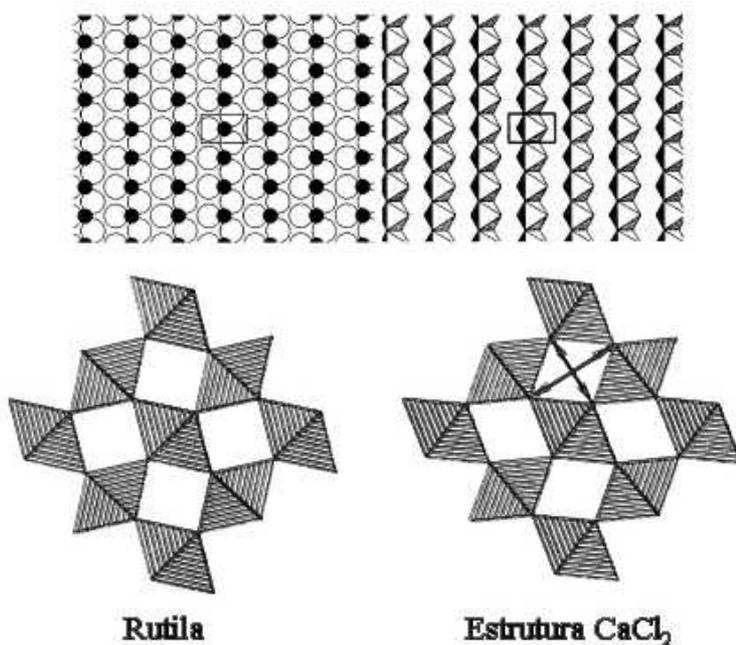


Figura 2.8: Na figura acima está a representação do CaCl_2 (Teter & Russel, 1998) e abaixo a relação entre as estruturas da rutila e do CaCl_2 (Heaney et al., 1994).

em relação à energia da barreira de ativação da transformação para uma fase termodinamicamente estável.

No caso de compostos que cristalizam em estruturas tipo berlinita, as transformações estruturais induzidas pela aplicação de alta pressão seguem uma tendência similar ao observado para o SiO_2 , mas com particularidades decorrentes da presença de dois tipos de cátions, que correspondem a unidades tetraedrais com rigidez e estabilidade distintas.

A berlinita, AlPO_4 , que dá seu nome a toda classe de compostos ABO_4 isoestruturais ao quartzo, é, dentre esses compostos, o mais similar ao SiO_2 em termos de densidade e ângulo de rotação tetraedral (δ) (Porres et al., 2007). Esse material é muito estudado por causa da sua particular amorfização em torno de 13 GPa, que foi considerada reversível (Kruger & Jeanloz, 1990) e resultar em uma fase de alta pressão que é elasticamente anisotrópica (Polian et al., 1993). No entanto, resultados Raman subsequentes indicaram que a fase de alta pressão do AlPO_4 poderia ser uma fase mal cristalizada (Gillet et al., 1995) e estudos de difração de raios X (Sharma et al., 2000b,a) mostraram que essa fase corresponderia a um sólido mal cristalizado com estrutura tipo- CrVO_4 (grupo espacial ortorrômbico $Cmcm$, N^o 63), onde os átomos de alumínio teriam coordenação 6, enquanto que os átomos de fósforo permaneceriam com coordenação 4. Kruger & Jeanloz (1990) sugerem que a eventual falta de uma mudança completa de coordenação, quatro para seis,

do Al e a preservação da unidade PO_4 na fase $Cmcm$, estariam na origem da amorfização com o aumento da pressão e também explicariam a memória estrutural sob descompressão.

Recentemente Porres et al. (2007) identificaram, na berlinita AlPO_4 , uma transformação para a fase $Cmcm$ em 13,9 GPa, após aquecimento com laser, sendo que a fase $Cmcm$ deve ser estável até aproximadamente 46,3 GPa e pode ser considerada uma fase intermediária entre as estruturas de coordenação quatro e seis, estabilizada pela dificuldade de romper as ligações energéticas PO_4 . Em 97,5 GPa, após aquecimento com laser, os picos de difração de raios X foram indexados por uma célula monoclinica que é similar à estrutura ortorrômbica CaCl_2 da sílica. Então, a segunda transição de fase do AlPO_4 poderia adotar uma estrutura monoclinica distorcida CaCl_2 implicando num possível aumento da coordenação do P para seis.

Investigações da estrutura do GaPO_4 sob pressão, realizadas em amostras em pó, mostram que ocorre amorfização em 9 GPa, retendo o estado amorfo na descompressão (Sowa, 1994). O GaPO_4 α -cristobalita (cristobalita é uma fase de alta temperatura) mostra uma transição de fase cristalina-cristalina irreversível em torno de 16 GPa. A nova fase de alta pressão pertence ao grupo espacial ortorrômbico $Cmcm$ com Ga tendo coordenação 6 e o P mantendo a coordenação 4 (Robeson et al., 1994).

Estudos *in situ* de difração de raios X do GaPO_4 α -cristobalita, feitos por Ming et al. (2007), sugerem que o GaPO_4 α -cristobalita ortorrômbico (I) se transformaria numa fase monoclinica (II) em aproximadamente 2 GPa e na fase ortorrômbica tipo- CrVO_4 (III) em 4 GPa, sendo que essa fase persistiria até 52 GPa. Na descompressão, a fase ortorrômbica (III) poderia retornar para a fase (I) ou permanecer metaestável, dependendo do processo. No entanto, a existência da fase monoclinica não é óbvia a partir dos resultados de difração de raios X, pois seus picos poderiam ser explicados tanto pela fase de partida quanto pela fase ortorrômbica de alta pressão.

As alterações induzidas pela aplicação de altas pressões no FePO_4 serão analisadas detalhadamente na próxima seção.

2.2 Características estruturais do FePO_4

Como os outros compostos tipo ABO_4 que cristalizam em uma estrutura tipo α -berlinita, o FePO_4 pertence ao grupo espacial trigonal $P3_121$, N^o 152. Possui três fórmulas por célula

unitária, com $a = 5,036 \text{ \AA}$, $c = 11,255 \text{ \AA}$, $V = 247,20 \text{ \AA}^3$ e $\rho = 3,054 \text{ g/cm}^3$ * (Ng & Calvo, 1975).

Cada átomo de oxigênio está ligado num P e num Fe na estrutura do FePO_4 . A distância média Fe-O de $1,853 \text{ \AA}$ é similar ao valor da soma do raio iônico efetivo para o Fe^{3+} coordenado tetraedralmente e para o O com coordenação dois. O tetraedro PO_4 é praticamente regular e a distância média P-O no FePO_4 é $1,526 \text{ \AA}$ enquanto no AlPO_4 é $1,522 \text{ \AA}$. O ângulo de ligação O-P-O e a distância O-O no grupo PO_4 parecem ser significativamente mais uniforme no FePO_4 . Em contraste, o ângulo de ligação O-A-O ($A = \text{Fe}, \text{Al}$) tem uma distorção maior no FeO_4 que no AlO_4 e os dois grupos são angularmente mais irregulares que o grupo SiO_4 .

No FePO_4 a distorção é equivalente a uma compressão do tetraedro FeO_4 ao longo do eixo de ordem dois em ambas as extremidades, com isso, os ângulos O(1)-Fe-O(1) e O(2)-Fe-O(2) são maiores que o ângulo de um tetraedro ideal. No AlPO_4 somente a extremidade O(1)-Al-O(1) é comprimida (Ng & Calvo, 1975).

A distorção angular do tetraedro AO_4 pode ser associada à redução no ângulo θ (ver figura 2.3) A-O-P no FePO_4 comparada com o AlPO_4 e o quartzo. Essa redução no ângulo θ , A-O-P, resulta numa forte repulsão metal-fósforo, o que leva a um ângulo tetraedral maior no FeO_4 . Entretanto, o ângulo θ , Al-O-P, é apenas ligeiramente menor que o ângulo θ , Si-O-Si, no quartzo e o tetraedro AlO_4 ainda apresenta uma distorção angular consideravelmente maior que o SiO_4 . Isto sugere que outros fatores também interferiram como, por exemplo, a diferença na covalência das ligações dos cátions com o oxigênio (Ng & Calvo, 1975).

A comparação entre as distâncias interatômicas e ângulos entre ligações para as estruturas tipo α -quartzo do SiO_2 , AlPO_4 e FePO_4 está na tabela 2.2 (Ng & Calvo, 1975).

2.3 Comportamento do FePO_4 sob alta pressão

Diferentes estudos sobre alterações estruturais induzidas pela aplicação de alta pressão sobre FePO_4 foram publicados na literatura, tanto para amostras analisadas *in situ* como para amostras previamente processadas em alta pressão.

Nessa seção, esses resultados serão apresentados agrupados por técnicas de análise utilizadas. Isso, além de permitir uma sistematização dos mesmos, permitirá analisar um

*Parâmetros encontrados para FePO_4 preparado por Ng & Calvo (1975) a partir de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em quantidade estequiométrica. Essa solução foi aquecida e neutralizada com solução 2 M de amônia, sendo obtido um precipitado amarelo pálido. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e, então, secado à 200°C . Esse material foi aquecido até 600°C por 6h, transformando-se em um pó cristalino branco identificado pelos autores como FePO_4 . Esse pó foi fundido num cadinho de platina à 1300°C e resfriado 6°C/h até 600°C e, então, resfriado rapidamente até a temperatura ambiente. Cristais de FePO_4 amarelados teriam sido produzidos.

Ligação	Distância (Å)			Ligação	Ângulo (deg)		
	FePO ₄	AlPO ₄	SiO ₂		FePO ₄	AlPO ₄	SiO ₂
MO₄ tetraedro							
M—O(1) × 2	1.847(7)	1.728(7)	1.603(2)	O(1)—M—O(1)6	114.8(4)	113.4(5)	109.2(2)
—O(2) × 2	1.859(7)	1.738(7)	1.611(3)	—O(2)2	109.0(3)	108.8(6)	110.3(2)
O(1)—O(1)6	3.113(9)	2.888(6)	2.604(4)	—O(2)5	105.5(3)	108.1(6)	108.8(1)
—O(2)2	3.018(11)	2.819(9)	2.637(4)	O(2)2—M—O(2)5	113.1(4)	109.5(4)	109.5(2)
—O(2)5	2.951(13)	2.806(10)	2.614(2)				
O(2)2—O(2)5	3.101(10)	2.839(7)	2.640(5)				
PO₄ tetraedro							
P—O(1)2 × 2	1.524(7)	1.518(5)		O(2)—PO—(2)6	108.7(5)	106.6(6)	
—O(2) × 2	1.529(7)	1.525(6)		—O(1)2	110.5(4)	111.6(6)	
O(2)—O(2)6	2.484(9)	2.446(6)		—O(1)5	108.6(4)	107.7(6)	
—O(1)2	2.508(11)	2.517(9)		O(1)2—P—O(1)5	109.9(5)	111.5(4)	
—O(1)5	2.480(13)	2.458(10)					
O(1)2—O(1)5	2.497(9)	2.509(6)					
Outros							
				Fe—O(1)—P	139.2(6)	143.1(2)	144.0(2)
				P—O(2)—Fe	137.5(5)	142.0(2)	144.0(2)

Tabela 2.2: Comparação entre as distâncias interatômicas e ângulos entre ligações para as estruturas tipo α -quartzo do SiO₂, AlPO₄ e FePO₄ (Ng & Calvo, 1975).

eventual efeito de escala, associado ao tamanho típico da região amostrada por uma dada técnica, sobre o tipo de alteração estrutural identificado.

Como a natureza dessas alterações estruturais pode ser afetada pelas características particulares da amostra estudada, serão incluídos alguns detalhes do método de síntese empregado na produção do FePO₄ de partida.

2.3.1 Estudos por difração de raios X

Kinomura et al. (1976) processaram FePO₄[†] a 900°C e 5 GPa numa cápsula de ouro selada. Dentro da cápsula de ouro a amostra foi envolvida com Cr₂O₅ para manter uma alta pressão parcial de oxigênio e evitar a redução do FePO₄. Também foram colocadas folhas de platina entre a amostra e o Cr₂O₅ para evitar reação entre os dois. A célula foi, então, comprimida com o uso de uma câmara de bigornas cúbicas. Segundo Kinomura et al. (1976), os dados da difração de raios X dessa amostra mostraram um padrão indexado completamente pela estrutura tipo-CrVO₄ ortorrômbica com grupo espacial *Cmcm* (figura 2.9). As constantes de rede calculadas foram $a = 5,227 \text{ \AA}$, $b = 7,770 \text{ \AA}$ e $c = 6,322 \text{ \AA}$.

[†]Para preparar o material de partida, soluções padronizadas de FeCl₃ e Na₃PO₄ foram misturadas de acordo com as relações molares de FePO₄. O gel obtido foi lavado com água pura até os íons de cloro serem completamente lixiviados do gel. Quando o gel foi aquecido à 900°C por 4 dias em ar, o produto foi identificado como sendo somente FePO₄ com estrutura tipo α -berlinita.

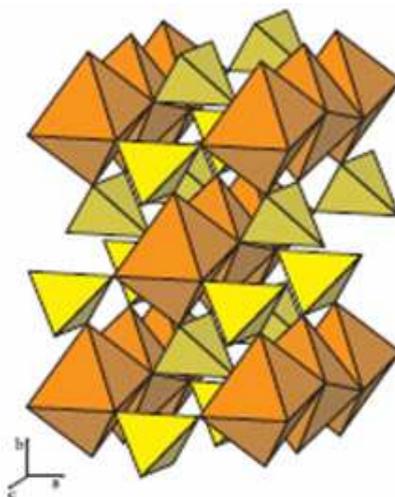


Figura 2.9: Representação da estrutura $Cmc21$ de alta pressão do FePO_4 .

O resultado desse trabalho foi uma fase de alta pressão do FePO_4 22,6% mais densa que a fase polimórfica tipo berlinita. Foi proposto que esse aumento da densidade seria causado principalmente pela mudança no número de coordenação do Fe^{3+} de 4 para 6.

Pasternak et al. (1997, 1998) realizaram estudos por difração de raios X *in situ* de FePO_4^\ddagger submetido a altas pressões em uma câmara de bigornas de diamante usando argônio como meio transmissor de pressão. Esses autores relatam um “novo fenômeno” observado na transição de fase induzida pela aplicação de pressão no FePO_4 tipo berlinita que, em pressão relativamente baixa (2-3 GPa), transicionaria simultaneamente para uma fase amorfa e para uma nova fase cristalina. Esta foi a primeira vez que o surgimento de duas fases concorrentes, uma fase amorfa e uma cristalina, foi relatado para compostos com esse tipo de estrutura. Os padrões de difração de raios X por dispersão em energia obtidos em alta pressão e após descompressão até pressão ambiente dessa amostra de FePO_4 estão na figura 2.10 (Pasternak et al., 1998).

Em medidas feitas por difração de raios X por dispersão angular, que é um método que permite melhor resolução, os picos de difração correspondentes a uma nova fase cristalina de alta pressão aparecem primeiramente em $P \approx 2,5$ GPa, dominando o padrão de difração em $P > 5$ GPa. A faixa de estabilidade da fase cristalina de alta pressão estende-se até pelo menos 26 GPa. Sob descompressão até pressão ambiente, a fase cristalina de alta pressão continua sendo a principal componente cristalina. A presença de uma fase amorfa

[‡]A amostra de FePO_4 policristalino foi preparada por Pasternak et al. (1997) de duas maneiras: (i) o material de partida $\text{FePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ foi submetido a tratamento térmico por 48 h em 600°C , e (ii) uma mistura estequiométrica de Fe_2O_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ foi aquecida gradualmente até 900°C .

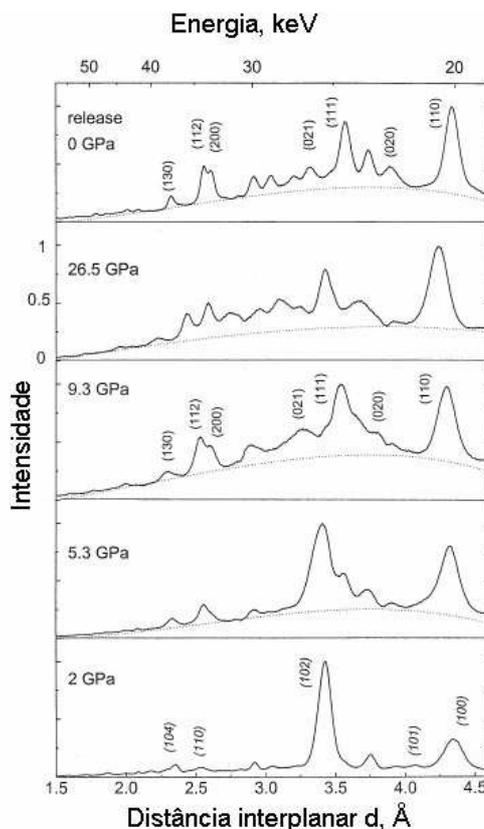


Figura 2.10: Padrão de difração de raios X por dispersão em energia do FePO_4 em várias pressões e após descompressão. Os índices de rede em itálico referem-se à fase de baixa pressão e os demais à fase cristalina de alta pressão. A presença da nova fase cristalina pode ser vista em 5,3 GPa. (Pasternak et al., 1998).

de alta pressão foi inferida pelos autores pelo aumento no “background” (ver figura 2.11) (Pasternak et al., 1997).

O padrão de difração da fase cristalina de alta pressão pode ser indexado no sistema ortorrômbico e a estrutura foi classificada como sendo do tipo- CrVO_4 (grupo espacial $Cmcm$) no qual os íons Fe^{3+} adquirem coordenação seis enquanto os íons P^{5+} permanecem em coordenação 4. O volume específico ($P = 0$) da fase cristalina de alta pressão é 21,0(5)% menor que o volume da fase trigonal de partida (Pasternak et al., 1997).

Murli et al. (1997) obtiveram resultados semelhantes aos de Pasternak et al. (1997, 1998), ou seja, identificaram a presença de material amorfo e da fase $Cmcm$, em estudo realizado por difração de raios X de amostras recuperadas após alívio da pressão em processamentos usando bigornas de carvão de tungstênio. Até uma pressão de ≈ 3 GPa a cor da amostra recuperada era amarelo pálido, sendo que a cor da amostra original em pressão ambiente era bege claro. Quando a amostra foi processada a uma pressão maior que 5 GPa,

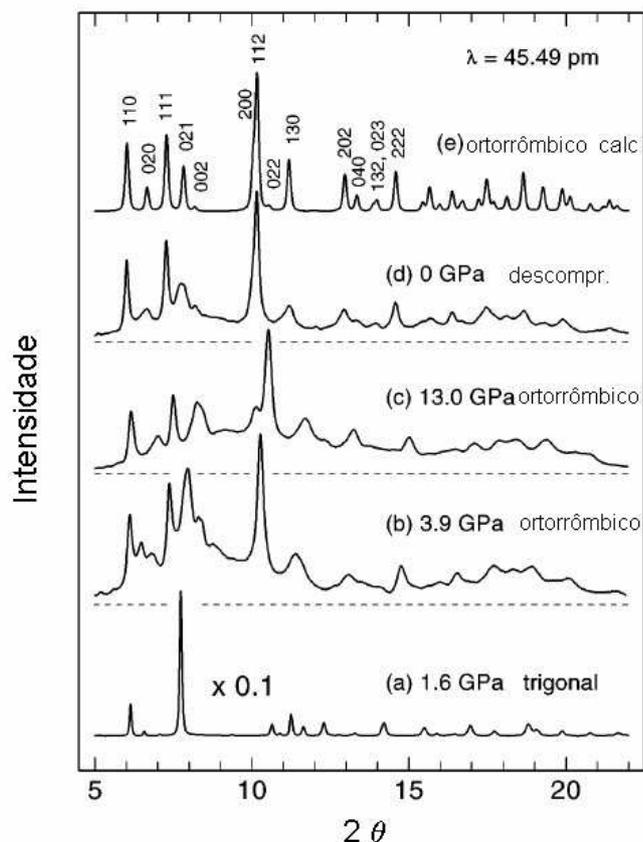


Figura 2.11: Padrão de difração de raios X por dispersão angular do FePO₄ em diferentes pressões e após descompressão. (a) Fase tipo berlinita trigonal em 1,6 GPa; (b)-(d) fase tipo-CrVO₄ ortorrômbica em 3,9 GPa (transição de fase quase completa), 13 GPa, e após descompressão; (e) padrão calculado para fase ortorrômbica metaestável em 0 GPa (Pasternak et al., 1997).

sua coloração ficou preta amarronzada.

Dompablo et al. (2006) realizaram estudos por difração de raios X de amostras de FePO₄ previamente processadas em altas pressões. O FePO₄ de partida foi produzido a partir do FePO₄ comercial (Merck) por tratamento térmico por 48 h em 873 K para remover completamente a água. Essa amostra foi denominada de amostra *b*, sendo a amostra *a* o FePO₄ comercial. Uma porção da amostra *b* foi selada numa cápsula de ouro e aquecida até 1093 K sob pressão de 6 GPa por 1 h numa prensa tipo-belt produzindo uma amostra de FePO₄ de alta pressão cristalina com estrutura tipo-CrVO₄ (amostra *c*). Outra porção da amostra *b* foi tratada em 1,2 GPa e temperatura ambiente numa prensa pistão-cilindro por 1 hora dando como resultado uma amostra de FePO₄ de alta pressão identificada pelos autores como parcialmente amorfizada (amostra *d*). Os padrões de difração de raios X das

amostras *a*, *b*, *c* e *d* estão na figura 2.12.

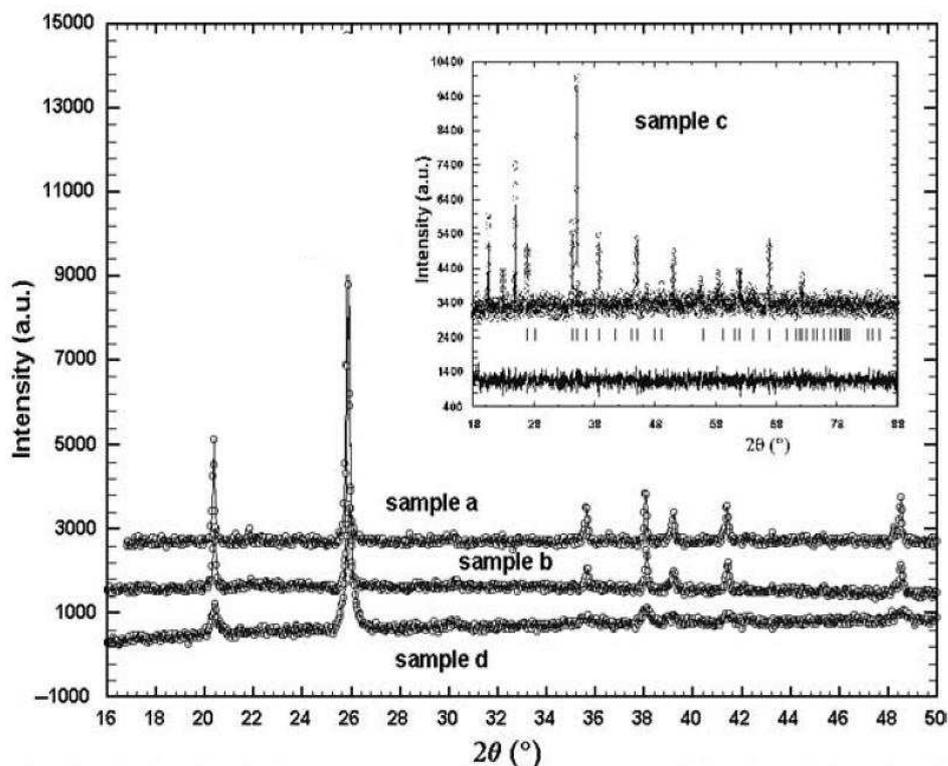


Figura 2.12: Padrão de difração de raios X usando radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 0,15406$ nm) das amostras (**a**) FePO_4 comercial (pó de partida); (**b**) produto comercial tratado em 873 K por 48 h; (**c**) Amostra (**b**) de FePO_4 foi aquecida até 1093 K sob pressão de 6 GPa por 1 h produzindo uma amostra de FePO_4 de alta pressão com estrutura tipo- CrVO_4 ; (**d**) Amostra (**b**) de FePO_4 foi tratada em 1,2 GPa e temperatura ambiente durante 1 h produzindo uma amostra de FePO_4 de alta pressão que foi interpretada como parcialmente amorfizada por Dompablo et al. (2006).

Joshi et al. (1998) investigaram a resposta induzida por ondas de choque na berlinita FePO_4 [§] até 8,5 GPa. Medidas de difração de raios X em amostras recuperadas são mostradas na figura 2.13. O padrão de difração da amostra recuperada de 2 GPa é idêntico ao da amostra em condições ambiente (figura 2.13a). Contudo, para a amostra de 3,5 GPa, o padrão de difração exibe novos picos juntamente com os picos da fase original mais

[§]O FePO_4 foi preparado a partir de uma solução aquosa de nitrato férrico ácido e hidrogênio fosfato de diamônio em razão estequiométrica e foi precipitado por adição lenta de aproximadamente 1 M de solução de hidróxido de amônia a 295 K com constante agitação. O pH final da solução era $\approx 7,5$. O precipitado obtido foi filtrado e repetidamente hidratado com água e secado em forno à 395 K por 24h. O precipitado ficou na forma de gel contendo aproximadamente 30% em massa de água (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

alargados (figura 2.13b). O desenvolvimento desses picos é mais claro no padrão da amostra pressurizada até 5,2 GPa (figura 2.13c). Esses novos picos de difração foram associados com a fase ortorrômbica *Cmcm*. Além dos picos da fase *Cmcm*, é observado um máximo extremamente largo na região entre aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$ que, segundo os autores, é característico da presença de uma fase amorfa. Foi sugerido que parte da fase trigonal se transformou irreversivelmente para uma fase cristalina ortorrômbica e parte para uma fase amorfa em 5,2 GPa. O padrão de difração da amostra recuperada de 8,5 GPa (figura 2.13d) mostra, em comparação com a amostra obtida em 5,2 GPa, que o “background” amorfo diminuiu (Joshi et al., 1998).

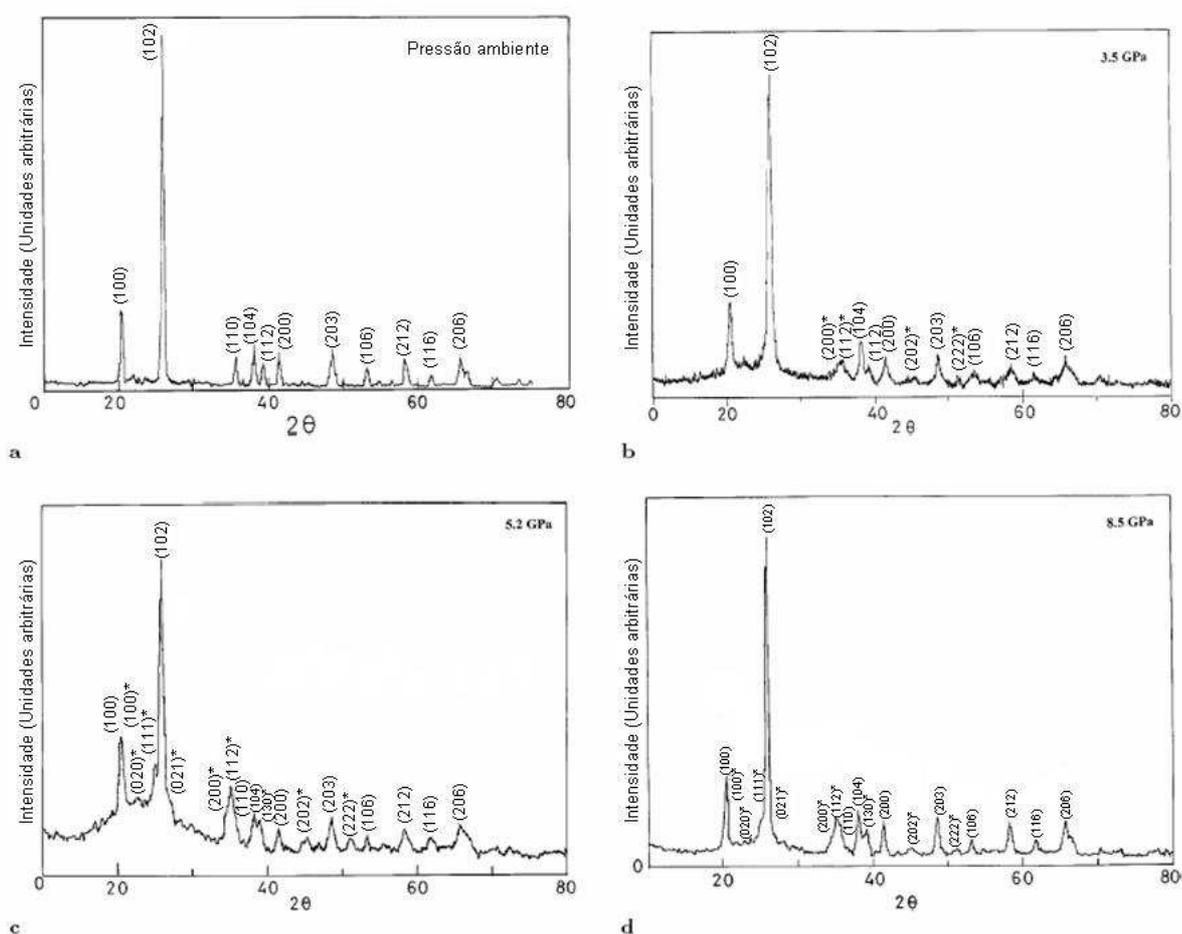


Figura 2.13: Padrão de difração de raios X do FePO_4 (a) em condições ambiente e da amostra recuperada após compressão por ondas de choque a (b) 3,5 GPa, (c) 5,2 GPa e (d) 8,5 GPa. As reflexões (hkl) pertencem a estrutura trigonal enquanto que as (hkl)* correspondem a estrutura ortorrômbica (Joshi et al., 1998).

Joshi et al. (1998) concluíram que em torno de 3 GPa estaria sendo observado o início da amorfização induzida pela onda de choque no FePO_4 , juntamente com a transição para

uma fase ortorrômbica. No caso do experimento à 8,5 GPa, embora mais componentes da fase amorfa e da fase ortorrômbica devessem ser formadas, essas não estariam sendo retidas na descompressão devido à transformação reversa causada pela temperatura residual.

2.3.2 Estudos por espectroscopia Raman

A figura 2.14 mostra os espectros Raman do FePO_4 medidos em alta pressão até 18 GPa e após descompressão, em uma câmara de bigornas de diamante usando como meio transmissor de pressão uma mistura metanol:etanol (4:1) (Pasternak et al., 1997). Os modos Raman da fase tipo berlinita (ver espectro em 1 GPa) estão separados em dois grandes grupos: modos de estiramento de alta frequência, acima de 900 cm^{-1} , e modos de rotação angular, abaixo de 500 cm^{-1} . Próximo de 2,5 GPa, modos Raman adicionais aparecem, indicando o início de uma transição estrutural.

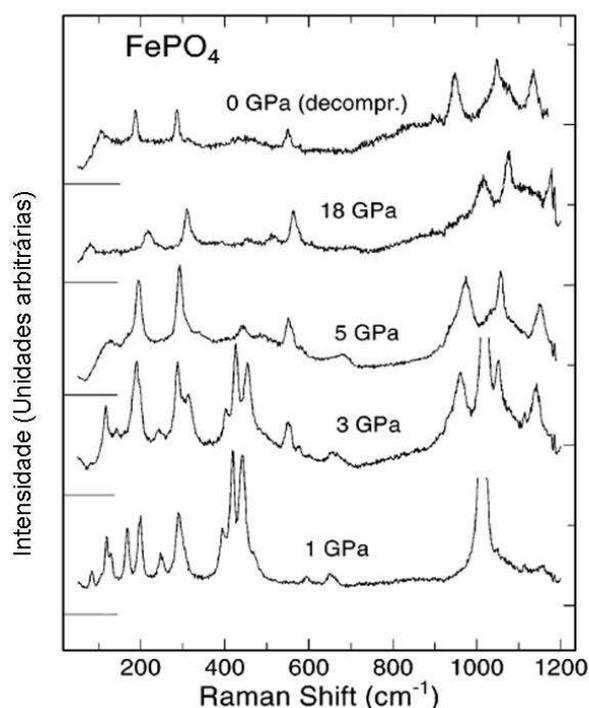


Figura 2.14: Espectros Raman do FePO_4 cristalino em diferentes pressões até 18 GPa a após descompressão. A linha Raman mais proeminente da fase de baixa pressão, próxima de 1015 cm^{-1} , foi cortada com o objetivo de mostrar mais claramente as linhas mais fracas (Pasternak et al., 1997).

O modo Raman em 1015 cm^{-1} da fase tipo berlinita, que é muito intenso em $P = 0$, não foi mais resolvido acima de 4,5 GPa. Para a fase de alta pressão, Pasternak et al. (1997) identificaram nove linhas Raman bem definidas, que foram associadas a uma fase

tipo-CrVO₄ (grupo espacial *Cmcm*). Segundo os autores, as características importantes dos espectros obtidos em alta pressão seriam:

- Um grupo de linhas Raman intensas entre 900 e 1200 cm⁻¹. Linhas nessa faixa de frequências também são observadas para a berlinita FePO₄ e atribuídas às vibrações de estiramento do tetraedro PO₄. Isso indicaria que o íon P⁵⁺ retém sua coordenação quatro na modificação cristalina de alta pressão, como seria esperado para a fase *Cmcm*.
- Duas bandas largas centradas em aproximadamente 300 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹. Essas bandas foram atribuídas a um componente amorfo. Sob descompressão, ambas fases, cristalina e amorfa, de alta pressão seriam retidas.

Murli et al. (1997) estudaram o comportamento da berlinita FePO₄ em altas pressões numa câmara de bigornas de diamante com meio transmissor de pressão metanol:etanol (4:1). Como o FePO₄ na forma berlinita (α -FePO₄) é isoestrutural ao α -AlPO₄, suas linhas Raman podem ser comparadas (Jayaraman et al., 1987, Rokita et al., 2000) (ver tabela 2.3).

α -FePO ₄		α -AlPO ₄	
ν_i	$d\nu_i/dP$	ν_i	$d\nu_i/dP$
Modos A ₁		Modos A ₁	
199	0.1	160	0.0
280	1.5	216	2.6
436	0.6	460	1
1018	0.3	1110	-0.5
Modos E		Modos E	
161	0.65	116	0.8
336	—	372	-0.1
390	0.45	416	0.4
415	0.4	436	0.9

Tabela 2.3: Comparação dos modos Raman do α -FePO₄ e α -AlPO₄ (Murli et al., 1997).

Os espectros Raman do α -FePO₄ estão na figura 2.15. Acima de $3 \pm 0,5$ GPa a intensidade de todos os modos Raman diminui drasticamente e não são mais observadas as bandas em 199 ± 1 cm⁻¹ (tipo A₁) e 161 ± 1 cm⁻¹ (tipo E), indicando uma transição estrutural. Acima de 4 GPa todos os modos Raman tornam-se muito fracos, não sendo mais identificados. No α -AlPO₄, os resultados obtidos por Gillet et al. (1995) sob condições

hidrostáticas, mostram o aparecimento de algumas bandas fracas e largas acima de 14 GPa na região de 300-500 cm^{-1} acompanhadas de um alargamento simultâneo dos picos originais. Isso tem sido interpretado como uma indicação de uma transformação de fase para uma nova estrutura que é uma fase desordenada (Murli et al., 1997).

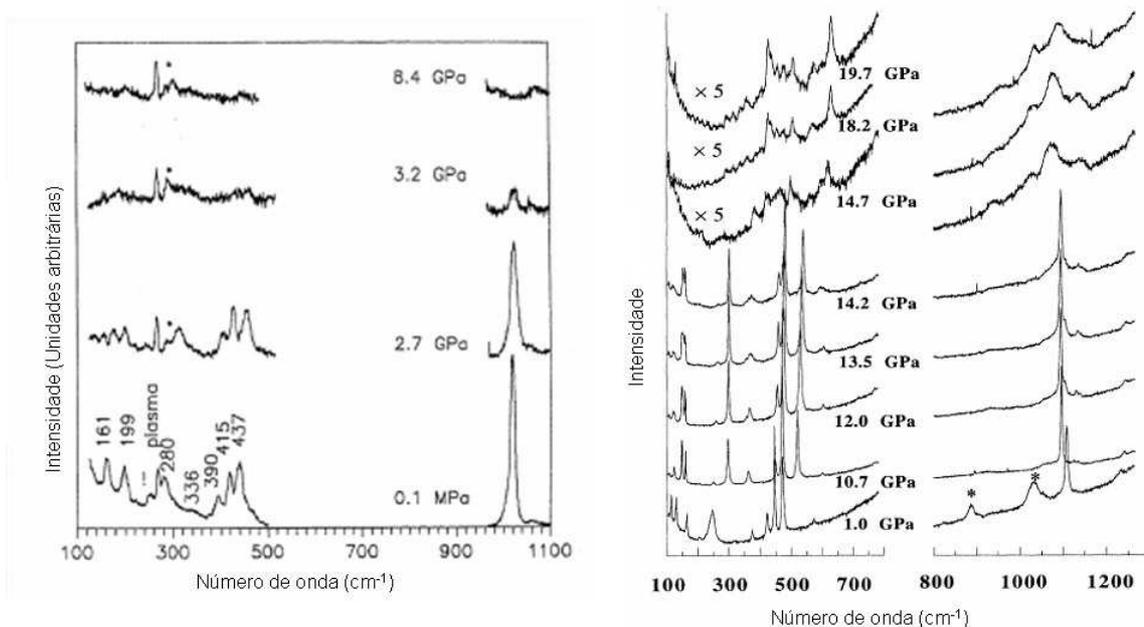


Figura 2.15: Na figura da esquerda está o espectro Raman do $\alpha\text{-FePO}_4$ sob diferentes pressões. Asterisco (*) indica um pico fraco e largo característico do sistema Raman utilizado por Murli et al. (1997). A figura da direita mostra o espectro Raman do $\alpha\text{-AlPO}_4$ durante a compressão num meio hidrostático transmissor de pressão metanol:etanol:água (16:4:1) (Gillet et al., 1995).

2.3.3 Estudos por espectroscopia Mössbauer

Pasternak et al. (1997) usaram uma câmara de bigornas de diamante com argônio como meio transmissor de pressão para obter espectros Mössbauer em $T = 35$ K, temperatura na qual o FePO_4 tipo berlinita ainda é paramagnético e a fase cristalina $Cmcm$ de alta pressão é antiferromagnética. Os espectros obtidos são mostrados na figura 2.16. Enquanto o espectro de baixa pressão mostra um doublet simples, com o aumento da pressão para 2,5 GPa, um desdobramento magnético é detectado (curva tracejada) que, baseado nos

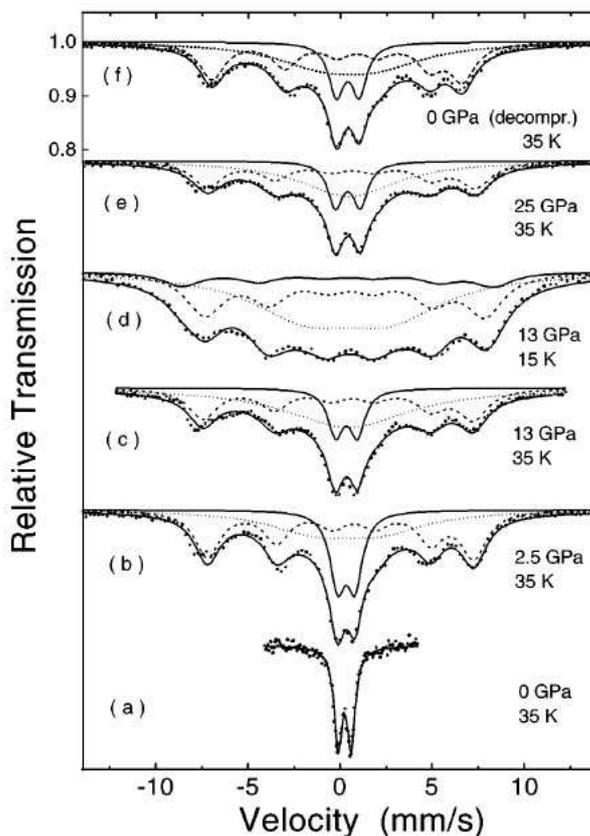


Figura 2.16: Espectro Mössbauer do FePO_4 obtido em diversas pressões: (a) Espectro de absorção típico do $^{57}\text{FePO}_4$ tipo berlinita paramagnético caracterizado pelo doublet quadrupolar. (b), (c), (e) Espectros obtidos em várias pressões à 35 K. A linha sólida fitada através dos pontos experimentais é uma convolução de três componentes espectrais: um doublet paramagnético (linha sólida) associado ao resto da fase cristalina de baixa pressão, um sexteto magnético (linha tracejada) correspondente à fase cristalina de alta pressão, e uma componente larga da fase amorfa de alta pressão. (d) O espectro obtido em 13 GPa e 15 K mostra um desdobramento magnético também da fase cristalina de baixa pressão (linha contínua) além do já observado a temperaturas mais altas para as fases de alta pressão. (f) Espectro obtido após descompressão de 25 GPa para pressão ambiente (Pasternak et al., 1997).

parâmetros hiperfinos[¶] e na temperatura de Néel, foi associado à fase cristalina $Cmcm$ de alta pressão do FePO_4 . Essa componente aparece sobreposta a uma linha larga de absorção (linha pontilhada) e a um doublet que foi associado a presença da fase tipo berlinita. A linha larga foi interpretada como uma manifestação de um arranjo desordenado de spin, numa

[¶]Os parâmetros hiperfinos para a fase berlinita são: deslocamento isomérico $\delta(300\text{ K}) = 0,45\text{ mm/s}$ e desdobramento quadrupolar $\Delta(300\text{ K}) = 1,02\text{ mm/s}$ e para a fase $Cmcm$ são: deslocamento isomérico $\delta(300\text{ K}) = 0,57\text{ mm/s}$ e desdobramento quadrupolar $\Delta(300\text{ K}) = 1,81\text{ mm/s}$ (Pasternak et al., 1997).

escala atômica, decorrente de uma ampla distribuição de interações do tipo “exchange” e “superexchange”.

Foi observado que a abundância das componentes das fases amorfa e cristalina de alta pressão aumentam até aproximadamente 7 GPa. Para aumentos adicionais da pressão até 25 GPa, não foram observadas mudanças significativas no espectro Mössbauer (ver figura 2.16). A amostra descomprimida em 300 K não retornou para a fase FePO₄ tipo berlinita. Somente após aquecimento a 700°C o FePO₄ cristalino tipo berlinita foi completamente recuperado. Os valores das temperaturas de Néel (T_N) das duas fases de alta pressão identificadas são iguais e aumentam com o aumento da pressão. Em 2,5 GPa a temperatura de Néel é $T_N = 50$ K e em 25 GPa, $T_N = 65$ K (Pasternak et al., 1997, 1998).

Resumindo, utilizando as técnicas de análise de difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer observou-se que o processamento em alta pressão / alta temperatura (5 GPa / 900°C) induz a transformação da fase tipo berlinita do FePO₄ para uma fase *Cmcm*, na qual ocorre uma mudança de coordenação 4→6 unicamente para o Fe (Kinomura et al., 1976). Essa mesma transformação foi observada em estudos *in situ* sob pressão à temperatura ambiente ou baixa temperatura. No entanto, nesses trabalhos foram encontradas evidências da formação simultânea de uma fase amorfa. Uma pequena quantidade de Fe com coordenação quatro é mantida até pelo menos 25 GPa, no caso de processamentos em baixa temperatura. Os componentes cristalino e amorfo apresentam uma abundância relativamente estável para essas pressões, e persistem após descompressão em 300 K. Pasternak et al. (1997, 1998) sugerem que diferenças nas ligações características entre o metal trivalente e o oxigênio tenham uma participação muito importante na determinação do curso da amorfização induzida pela aplicação de pressão em compostos tipo berlinita.

2.3.4 Estudos por espectroscopia de infravermelho das transformações estruturais em FePO₄

Dompablo et al. (2006) analisaram por espectroscopia de infravermelho as amostras de FePO₄ previamente processadas em altas pressões, cuja análise por difração de raios X foi apresentada na seção 2.3.1 (figura 2.12). Os espectros FTIR das amostras *b*, *c* e *d* estão na figura 2.17.

Os resultados de Dompablo et al. (2006) são, ao nosso conhecimento, os únicos publicados sobre caracterização por espectroscopia de infravermelho de fases de alta pressão do FePO₄. No entanto, existem na literatura alguns trabalhos que utilizam espectroscopia de infravermelho para caracterização de variações estruturais de fosfatos de ferro.

Ray et al. (1999) se propuseram a determinar como a concentração de Fe²⁺ (ou Fe³⁺) em vidros de fosfato de ferro mudaria com o tempo ou com a temperatura de fusão, no sistema 40Fe₂O₃-60P₂O₅, mol%, composição no qual há apenas íons Fe³⁺. Como mostra

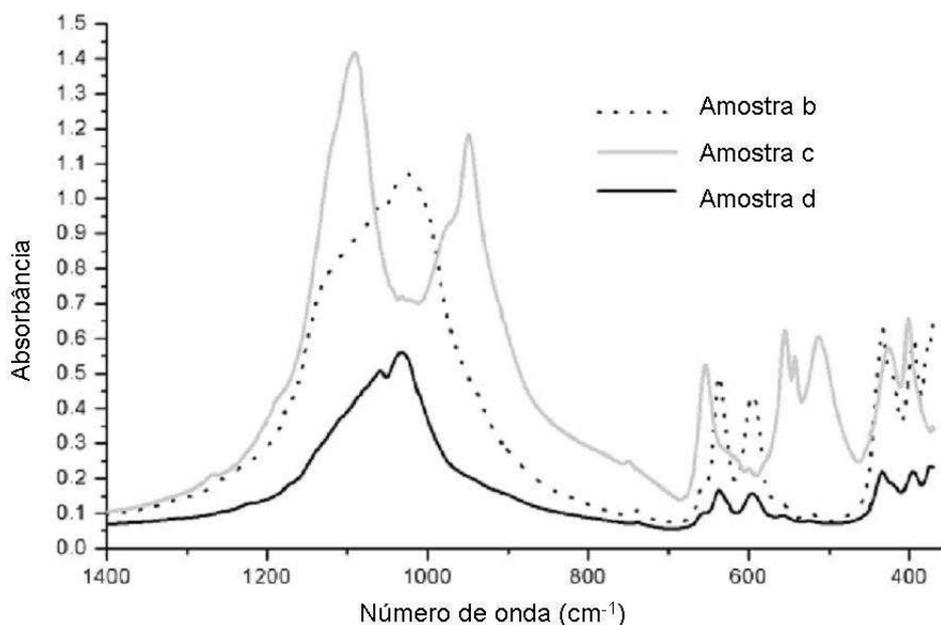


Figura 2.17: Espectros FTIR das amostras **(b)** produto comercial de partida tratado em 873 K por 48 h; **(c)** Amostra **(b)** de FePO_4 foi aquecida até 1093 K sob pressão de 6 GPa por 1 h produzindo uma amostra de FePO_4 de alta pressão com estrutura tipo- CrVO_4 ; **(d)** Amostra **(b)** de FePO_4 foi tratada em 1,2 GPa e temperatura ambiente durante 1 h produzindo uma amostra de FePO_4 de alta pressão parcialmente amorfizada (Domplab et al., 2006). Estamos usando a mesma convenção empregada na apresentação dos resultados por difração de raios X na figura 2.12.

a figura 2.18, o espectro de infravermelho para os vidros fundidos em diferentes temperaturas não mudou. Isso sugere que a estrutura de todos esses vidros são quase idênticas. A banda de absorção de alta frequência entre 1135 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} é associada às vibrações simétricas e anti-simétricas do grupo $\text{P}=\text{O}$ no tetraedro PO_4 . As bandas em torno de 923 cm^{-1} e 760 cm^{-1} são associadas aos modos de estiramento anti-simétricos e simétricos, respectivamente, da ligação $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, e as bandas de baixa frequência próximas de 515 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de rotação angular do grupo PO_4 .

O espectro de infravermelho por transmissão do FePO_4 cristalino^{||} na fase tipo α -berlinita está na figura 2.19. As bandas atribuídas aos modos de estiramento ($1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) e aos modos de rotação angular ($400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) do grupo PO_4 são evidentes (Alptekin

^{||}Alptekin et al. (1999) prepararam a fase berlinita do FePO_4 usando uma solução aquosa ($\text{Fe}:\text{P} = 1$) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ que foi misturada e secada em 363 K por 12 h. O material obtido foi, então, calcinado sob fluxo de ar num forno tubular à 873 K durante a noite.

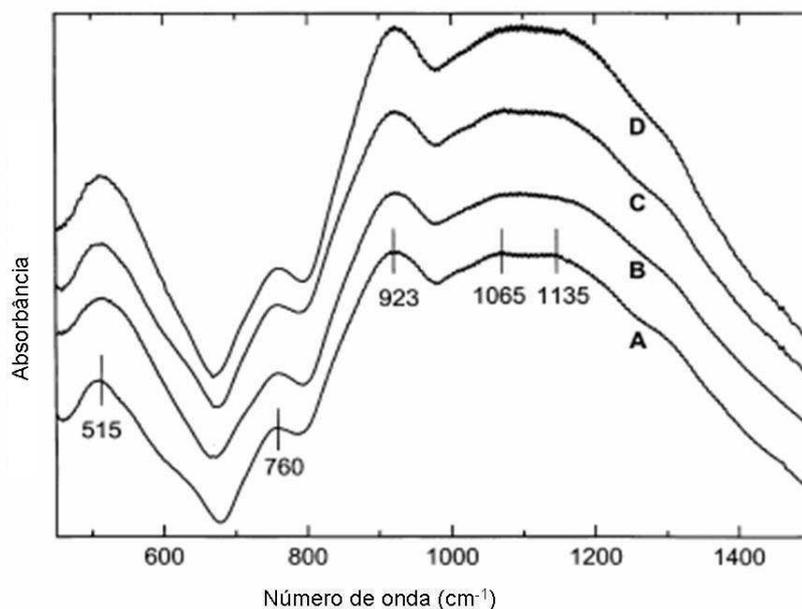


Figura 2.18: Espectro infravermelho do FePO₄ vítreo preparado por fusão de 40Fe₂O₃-60P₂O₅, mol%, composição (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1250°C e (E) 1400°C por 1h (Ray et al., 1999).

et al., 1999).

Espectros complementares do FePO₄, obtidos por Yu et al. (2007), na região do infravermelho (IR) e infravermelho longínquo (far-IR) são mostrados na figura 2.20. Na região de frequência mais elevada, a banda de absorção em $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ indica a existência das unidades PO₄³⁻. A banda de estiramento (O-H) está em torno de 3400 cm^{-1} e os modos de deformação angular das moléculas de água (O-H-O) estão em torno de 1600 cm^{-1} .

Na região do infravermelho longínquo, os modos externos ocorrem na faixa de $200\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ onde bandas associadas a movimentos translacionais e vibracionais dos íons fosfato e movimentos de rede dos íons férricos ou ferrosos podem ser vistas. A vibração abaixo de 400 cm^{-1} é correlacionada à vibração de rede ferro-oxigênio. As bandas de absorção em 320 cm^{-1} , $\approx 270 \text{ cm}^{-1}$ e 225 cm^{-1} correspondem ao Fe³⁺ tetraedral, Fe³⁺ octaedral e Fe²⁺ octaedral, respectivamente. O espectro do infravermelho longínquo mostra que o átomo de ferro existe principalmente na forma tetraedral Fe³⁺ no fosfato de ferro cristalino (Yu et al., 2007).

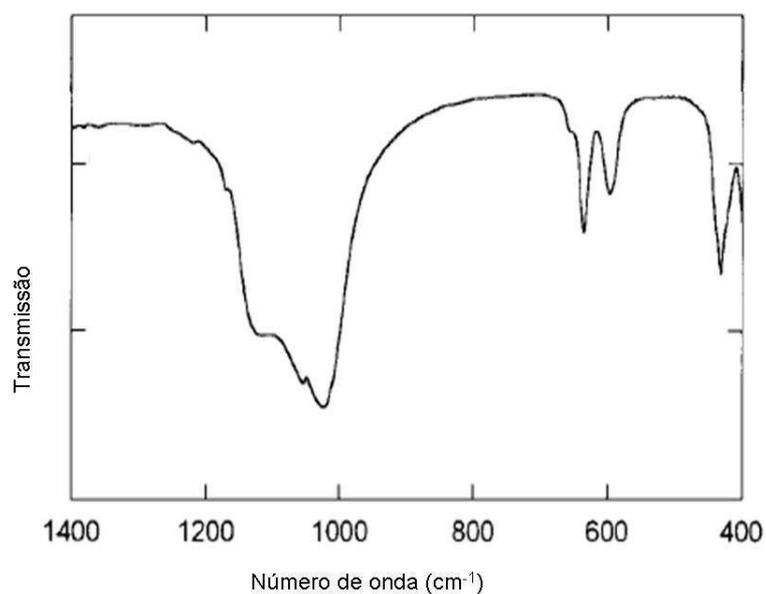


Figura 2.19: Espectro de infravermelho por transmissão do FePO₄ na fase tipo α-berlinita (Alptekin et al., 1999).

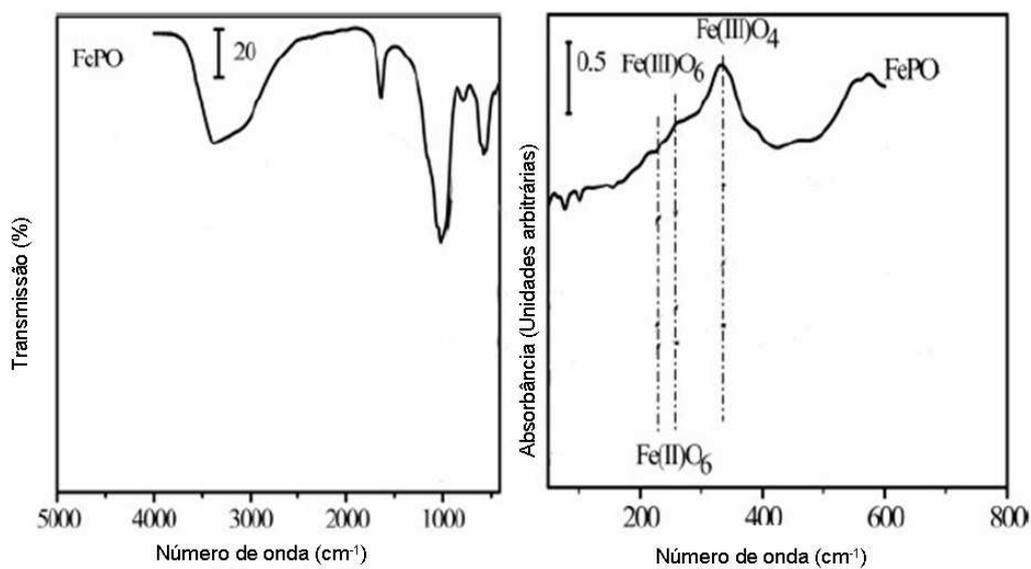


Figura 2.20: Na figura da esquerda está o espectro infravermelho (FT-IR) do FePO₄ e na figura da direita o espectro do infravermelho longínquo (far-IR) do FePO₄ cristalino (Yu et al., 2007).

Outros autores, como, Bonnet et al. (1996), Scaccia et al. (2002), Srilakshmi et al. (2006), Nelson & Exarhos (1979) e Okada et al. (2005) apresentam espectros de IR significativamente diferentes uns dos outros. Isso deve ocorrer pela grande diferença na rota escolhida para produção do FePO_4 e da conseqüente presença de fases secundárias, impurezas ou diferentes graus de hidratação.

2.4 Variações estruturais em fosfatos de ferro

Como já foi referido, a produção de FePO_4 é complicada e podem restar contaminações e/ou alterações na sua estrutura devido à rota de preparação escolhida. Em função disso, será feita uma breve apresentação de alguns estudos sobre os tipos de estruturas obtidas nesses casos, que poderiam estar presentes tanto no nosso FePO_4 de partida ou processado, quanto no FePO_4 empregado nos trabalhos que utilizamos para comparação dos nossos resultados.

2.4.1 Estruturas correspondentes a diferentes níveis de hidratação do FePO_4

Song et al. (2002a) obtiveram a formação do FePO_4 a partir da desidratação do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A estrutura do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contém octaedros de FeO_6 e tetraedros de PO_4 ; cada octaedro de ferro é conectado pelo vértice com quatro tetraedros de fósforo e duas moléculas de água. As fases associadas a diferentes graus de hidratação desse fosfato de ferro foram investigadas por difração de raios X. No experimento de difração de raios X *in situ* foram feitas medidas durante o aquecimento, e o resultado não mostrou mudanças significativas antes de 600°C ; somente em 600°C alguns picos fracos começaram a ser formados (figura 2.21a). Por outro lado, na medida de difração de raios X feita em temperatura ambiente em uma amostra que foi aquecida previamente a 380°C por 10 h, diversos picos de uma fase não identificada eram visíveis junto com alguns picos do FePO_4 trigonal. Nas amostras que foram previamente aquecidas a partir de 450°C por 10 h o padrão foi associado ao FePO_4 trigonal tipo berlinita (figura 2.21b) (Song et al., 2002a).

Em outro trabalho, Song et al. (2002b) produziram dois fosfatos de ferro, FePO_4 , sintetizados através do tratamento térmico dos fosfatos hidratados $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com simetria monoclinica e ortorrômbica. Sob desidratação, acontece uma reação onde apenas as ligações associadas às moléculas de água são quebradas, de modo que ambas as fases FePO_4 têm essencialmente a mesma estrutura Fe-P das correspondentes fases hidratadas. Elas são, respectivamente, FePO_4 monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, $a = 5,480(1) \text{ \AA}$, $b = 7,480(1) \text{ \AA}$ e $c = 8,054(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95,71(1)^\circ$ e $Z = 4$; e FePO_4 ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$,

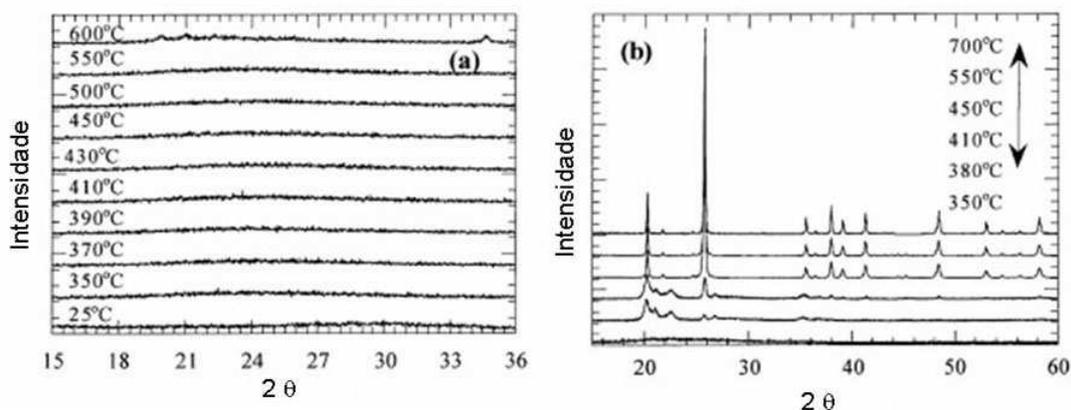


Figura 2.21: Difração de raios X do FePO_4 em diferentes temperaturas. (a) Medidas feitas durante o aquecimento. (b) Medidas feitas em temperatura ambiente das amostras que sofreram aquecimento prévio por 10h (Song et al., 2002a).

$a = 9,171(1) \text{ \AA}$, $b = 9,456(1) \text{ \AA}$, $c = 8,675(1) \text{ \AA}$ e $Z = 8$. Essas duas fases são termicamente instáveis e se convertem irreversivelmente para o FePO_4 trigonal tipo berlinita quando aquecidas acima de 450°C .

A tabela 2.4 mostra os dados cristalográficos do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico e ortorrômbico e do FePO_4 monoclinico e ortorrômbico (Song et al., 2002b). O padrão de difração de raios X do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico em diferentes temperaturas e da fase monoclinica de FePO_4 obtida a partir de 150°C , são mostrados na figura 2.22 (Song et al., 2002b).

	A	B	C	D
Fórmula	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	FePO_4	FePO_4
Sist crist	monoclinico	ortorrômbico	monoclinico	ortorrômbico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$Pbca$	$P2_1/n$	$Pbca$
$a, \text{ \AA}$	5.3071(10)	9.8674(11)	5.4802(6)	9.1708(12)
$b, \text{ \AA}$	9.7548(19)	10.0973(11)	7.4802(8)	9.4564(12)
$c, \text{ \AA}$	8.6752(16)	8.7046(10)	8.0537(10)	8.6753(11)
$\beta, \text{ deg}$	90.163(4)		95.708(9)	
$V, \text{ \AA}^3$	449.11(15)	867.27(17)	328.51(12)	752.35(17)
Z	4	8	4	8
$D_{\text{calc}}, \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.763	2.862	3.049	2.663

Tabela 2.4: Dados cristalográficos do $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) monoclinico e (B) ortorrômbico e do FePO_4 (C) monoclinico e (D) ortorrômbico (Song et al., 2002b).

Na tabela 2.5 estão os volumes por fórmula e as densidades de algumas fases do fosfato de ferro. São comparadas as fases monoclinica hidratada **A**, ortorrômbica hidratada **B**, monoclinica **C** (FePO_4 desidratado da fase **A**), ortorrômbica **D** (FePO_4 desidratado da fase **B**), ortorrômbica **E** (esse FePO_4 obtido do LiFePO_4 pela remoção do Li, pertence ao

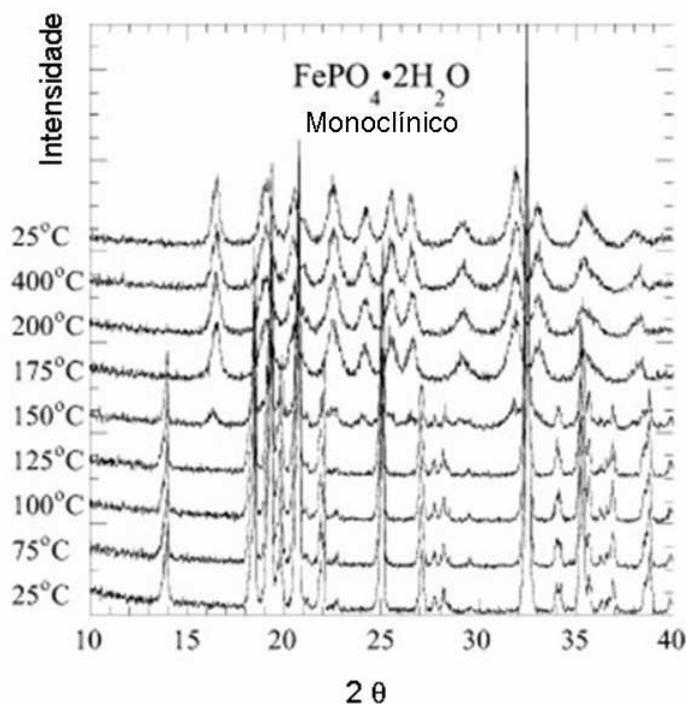


Figura 2.22: Padrão de difração de raios X, com radiação Cu K α , do FePO₄·2H₂O monoclínico em diferentes temperaturas e do FePO₄ obtido da sua desidratação a partir de 150°C (Song et al., 2002b).

grupo espacial *Pnma*, $a = 9,8142(2)$ Å , $b = 5,7893(2)$ Å , $c = 4,7820(2)$ Å (Andersson et al., 2000)), fase tipo berlinita trigonal **F** (Ng & Calvo, 1975) e a fase **G**, tipo-CrVO₄, *Cmcm*, de alta pressão do FePO₄ (Kinomura et al., 1976).

Os FePO₄·2H₂O monoclínico e ortorrômbico perdem água por uma reação na qual a ligação do ferro com o hidrogênio é quebrada. Isso resulta na redução da coordenação do ferro de octaedral para tetraedral distorcida. As fases monoclínica e ortorrômbica do FePO₄ exibem comportamento Curie-Weiss acima de 80 K, com interações antiferromagnética em baixas temperaturas. Essas interações são mais fortes na fase monoclínica onde existe ligação Fe-O-Fe. Na fase ortorrômbica não existem ligações Fe-O-Fe, somente ligações Fe-O-P-O-Fe (Song et al., 2002b).

No espectro Raman da fase monoclínica FePO₄·2H₂O os movimentos vibracionais do FePO₄·2H₂O podem ser divididos em três classes: vibrações de estiramento (O-H) e modos de deformação angular das moléculas de água (O-H-O), respectivamente, em torno de 3400 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹; os modos internos do FePO₄ localizados na faixa de 1200-400 cm⁻¹; e os modos ópticos externos do FePO₄ situados abaixo de 400 cm⁻¹ (Zaghib & Julien, 2005).

Fase FePO ₄	Volume / FePO ₄ (Å)	Densidade (g/cm ³)
A monoclinica hidratada	112,3	2,763
B ortorrômbica hidratada	108,4	2,862
C monoclinica	82,1	3,049
D ortorrômbica	94,0	2,663
E ortorrômbica	67,9	3,689
F trigonal	82,4	3,054
G FePO ₄ de alta pressão	64,2	3,902

Tabela 2.5: Tabela comparativa dos volumes e das densidades de algumas fases do fosfato de ferro (Song et al., 2002b).

2.4.2 Fosfatos de ferro com estequiometria distinta do FePO₄

Existe uma série de fosfatos de ferro com estequiometria distinta do FePO₄ que podem ser obtidos devido à rota de síntese escolhida, ou que podem ser produzidos durante algumas condições de processamento com aplicação de pressão e/ou temperatura no pó de partida. Então, nessa seção, serão apresentadas as principais características estruturais dessas fases, pois essas informações serão importantes na tentativa de identificação das fases obtidas pelo processamento de nossas amostras em alta pressão e/ou temperatura.

No trabalho de Miller et al. (2002) são resumidas (ver figura 2.23) diversas reações que podem levar à formação de fosfatos de ferro com diferentes razões estequiométricas entre P e Fe. Podem ser obtidas fases cristalinas e amorfas e a natureza de algumas delas é ainda desconhecida. Na tabela 2.6 são apresentadas as principais características dessas fases.

Gadgil & Kulshreshtha (1994) estudaram o processo de redução do FePO₄^{**}. A redução do FePO₄ amorfo acontece em aproximadamente 575 K, pressão ambiente e sob fluxo de hidrogênio e leva à formação do Fe₂P₂O₇.

^{**}O FePO₄ foi preparado a partir de uma solução aquosa de nitrato férrico ácido e hidrogênio fosfato de diamônio em razão estequiométrica e foi precipitado por adição lenta de aproximadamente 1 M de solução de hidróxido de amônia a 295 K com constante agitação. O pH final da solução era ≈ 7,5. O precipitado obtido foi filtrado e repetidamente hidratado com água e secado em forno à 395 K por 24h. O precipitado ficou na forma de gel contendo aproximadamente 30% em massa de água (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

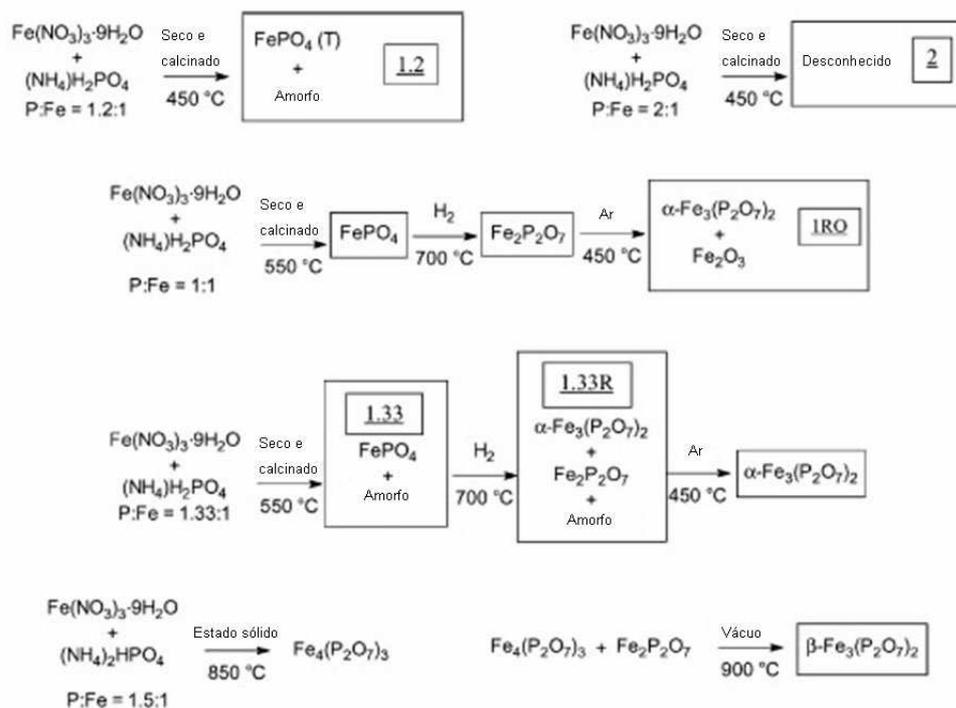


Figura 2.23: Esboço de preparação de diferentes formas de fosfatos de ferro (Miller et al., 2002).

A figura 2.24 mostra os espectros Mössbauer à temperatura ambiente do FePO_4 anídrico originalmente amorfo após tratamento em várias temperaturas sob fluxo de hidrogênio.

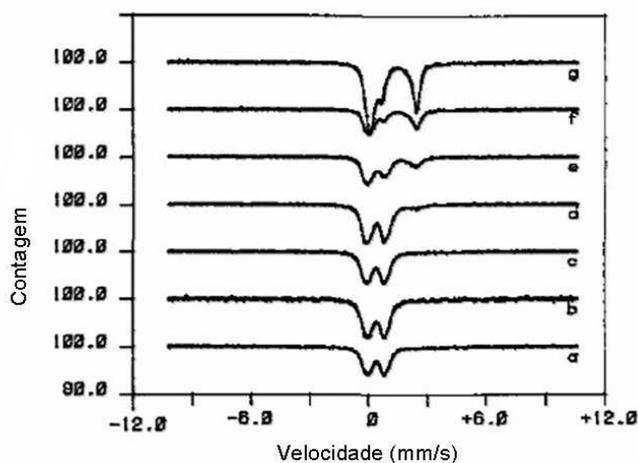


Figura 2.24: Espectro Mössbauer ^{57}Fe obtido em temperatura ambiente para FePO_4 amorfo aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h: (a) amostra original, (b) em 375 K, (c) em 475 K, (d) em 575 K, (e) em 675 K, (f) em 775 K e (g) em 875 K (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

Amostra	P:Fe	Amostra preparada		Amostra após reação	
		Cor	XRD	Cor	XRD
FePO_4	1	Marrom claro	FePO_4 tridimita, FePO_4 berlinita	Marrom claro/ cinza	FePO_4 berlinita
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1	Cinza claro	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Cinza claro	FePO_4 berlinita
<u>1RQ</u>	1	Vermelho ferrugem	$\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cinza claro	FePO_4 berlinita
<u>133</u>	1.33:1	Bege	FePO_4 berlinita	Preto	FePO_4 berlinita, $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
<u>133R</u>	1.33:1	Branco	$\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Cinza/roxo	FePO_4 berlinita, $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$
$\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	1.33:1	Marrom	$\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Cinza/roxo	FePO_4 berlinita, $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$
$\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	1.33:1	Azul escuro/ preto	$\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	Azul escuro/ preto	$\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
<u>12</u>	1.2:1	Bege	FePO_4 tridimita,	Preto	FePO_4 berlinita, $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
<u>2</u>	2:1	Branco	..	Preto /branco	$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$

T: FePO_4 tridimita, Q: FePO_4 berlinita, P: $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, α : $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, β : $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, F: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e M: $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$

Tabela 2.6: Tabela com as propriedades das diferentes formas de fosfato de ferro analisadas por Miller et al. (2002).

Na figura 2.24, tanto o Fe^{3+} quanto o Fe^{2+} estão presentes em diferentes razões, dependendo da temperatura de redução. O deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar e a fração de Fe^{2+} obtida em diferentes temperaturas de redução estão listados na tabela 2.7.

A redução do fosfato de ferro inicia em 575 K (ver figura 2.24d). Na redução em alta temperatura, a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diminui e a redução completa do estado Fe^{3+} acontece em 875 K (figura 2.24g). Nessa temperatura de redução, uma parte do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ reduz-se também para os fosfetos de ferro, FeP e Fe_2P (figura 2.24g).

O estudo de difração de raios X das amostras reduzidas de FePO_4 não revelou qualquer informação até a temperatura de redução de 675 K, visto que a amostra é originalmente amorfa. Para o FePO_4 reduzido em 775 K, dá algumas indicações sobre a formação do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, como visto pelo aparecimento da reflexão de Bragg em $2\theta \approx 30,0^\circ$ (ver figura 2.25b). A formação de $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é claramente observada em 875 K, junto com picos de FeP e Fe_2P indicando uma redução adicional do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ver figura 2.25c).

Temperatura de redução (K)	Deslocamento isomérico δ (mm/s)		Desdobramento quadrupolar Δ (mm/s)		Porcentagem de Fe^{2+} formado
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
	FePO₄				
Amostra original	0.37	—	0.87	—	—
375	0.37	—	0.87	—	—
475	0.36	—	0.90	—	—
575	0.47	1.16	0.69	2.57	5.1
675	0.40	1.10	0.81	2.57	30.9
775	0.45	1.17	0.60	2.48	71.4
875	—	1.19	—	2.42	59.8 ^a

^aParte do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ reduz-se para FeP e Fe_2P .

Tabela 2.7: Redução do FePO_4 em fluxo de hidrogênio (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

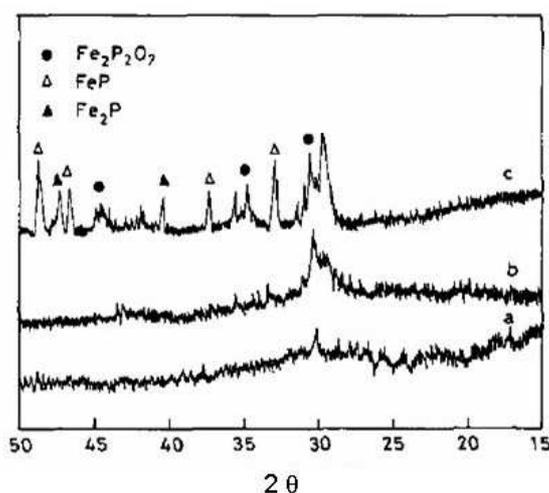


Figura 2.25: Padrão de difração de raios X do FePO_4 amorfo aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h em: (a) 675 K, (b) 775 K, (c) 875 K (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

Para entender a natureza cristalográfica das fases formadas durante a redução, Gadgil & Kulshreshtha (1994) investigaram o comportamento de uma amostra de FePO_4 cristalino obtido por calcinação do FePO_4 amorfo em 875 K por 4 horas ao ar. Os padrões de difração de raios X da amostra reduzida em fluxo de hidrogênio por 2 h em diferentes temperaturas é mostrado na figura 2.26.

É observado que o fosfato de ferro cristalino não reduz até 675 K. A redução começa em aproximadamente 725 K. Neste estágio de redução, junto com picos de FePO_4 , um pico extra é observado em $2\theta = 21,4^\circ$ ($d = 4,17 \text{ \AA}$) (figura 2.26b). Em uma temperatura de

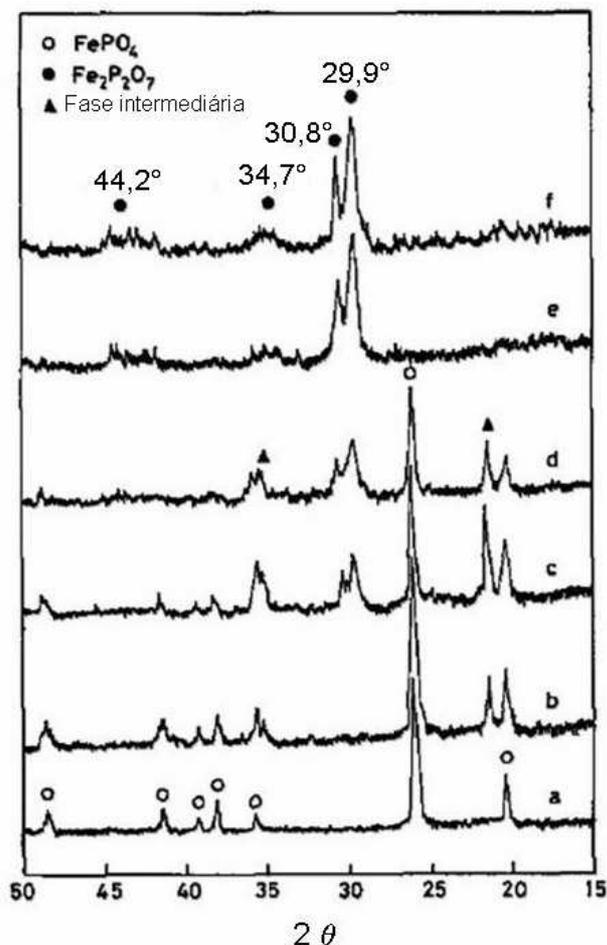


Figura 2.26: Padrão de difração de raios X do FePO_4 cristalino aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h em: (a) 675 K, (b) 725 K, (c) 750 K, (d) 775 K, (e) 825 K e (f) 875 K. (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

redução ainda mais alta (750 K), a intensidade deste novo pico aumentou e surgiu um pico em $2\theta = 35,5^\circ$ ($d = 2,53 \text{ \AA}$) (ver figura 2.26c). Estas reflexões de Bragg não poderiam ser atribuídas a qualquer uma das fases conhecidas do fosfato de ferro. A figura 2.26c mostra também a formação do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a partir de 750 K. A fase desconhecida observada na região 725-775 K foi considerada uma fase intermediária formada durante a redução do fosfato de ferro cristalino, porque a intensidade de seus picos de difração diminuiu e desaparece em 825 K, restando apenas picos de $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (figura 2.26e). Diferentemente do FePO_4 amorfo, o FePO_4 cristalino não apresenta a formação das fases FeP e Fe_2P até a temperatura de redução de 875 K (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

As amostras reduzidas de FePO_4 cristalino também foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe e os espectros estão na figura 2.27 (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

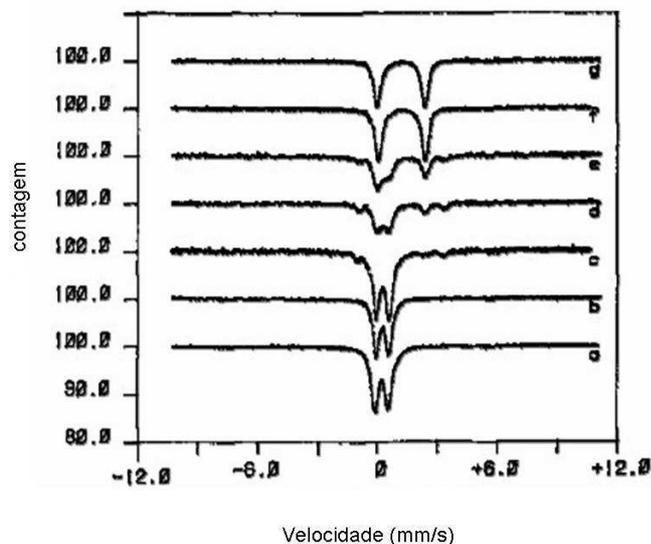


Figura 2.27: Espectro Mössbauer ^{57}Fe obtido em temperatura ambiente para FePO_4 cristalino aquecido em fluxo de hidrogênio por 2 h: (a) amostra original, (b) em 675 K, (c) em 725 K, (d) em 750 K, (e) em 775 K, (f) em 825 K e (g) em 875 K (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

A partir desses resultados, foi verificado que a fase intermediária, observada no estudo por difração de raios X, é constituída por íons Fe^{2+} , correspondentes a um deslocamento isomérico $\delta = 1,15$ mm/s e um desdobramento quadrupolar $\Delta = 4,39$ mm/s. A presença do íon Fe^{3+} nessa fase não pode ser excluída a partir dos estudos Mössbauer por causa da existência do FePO_4 , que é a principal fase nesta temperatura de redução. A variação da intensidade da fase intermediária observada no espectro Mössbauer confirma os resultados obtidos no padrão de difração de raios X. Junto com a fase intermediária, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ também é formado e sua intensidade aumenta com o aumento da temperatura, até que finalmente apenas $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é obtido. No resultado Mössbauer a amostra reduzida em 875 K não apresenta formação de FeP ou Fe_2P , que confere com os resultados do difração de raios X (Gadgil & Kulshreshtha, 1994).

Muneyama et al. (1996) investigaram a obtenção de fases como $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, usando uma mistura gasosa de ácido isobutírico, água e nitrogênio para reduzir uma amostra de fosfato de ferro recém calcinado, que continha originalmente FePO_4 tipo berlinita e FePO_4 tipo tridimita com uma pequena quantidade de $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$. Isso é reduzido para $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ via um composto intermediário preto-azulado que é caracterizado nos padrões de difração de raios X (com radiação $\text{CuK}\alpha$) pelos picos em $2\theta = 19,96^\circ$, $21,24^\circ$, $24,68^\circ$, $35,04^\circ$, $35,54^\circ$,

50,68° e 63,12°. De acordo com outros estudos, esse composto é o $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (figura 2.28) (Muneyama et al., 1996).

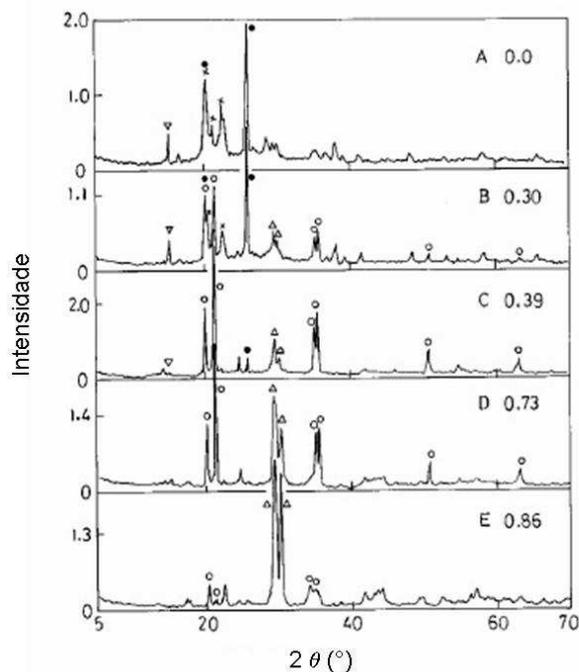


Figura 2.28: Padrão de difração de raios X do fosfato de ferro reduzido por ácido isobutírico (com radiação $\text{CuK}\alpha$). Tempo de redução (min): (A) 0; (B) 15; (C) 20; (D) 60; (E) 480. As figuras indicam a razão $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$. (●) FePO_4 ; (x) FePO_4 tipo tridimite; (○) $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$; (Δ) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$; (∇) $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ (Muneyama et al., 1996).

Os picos altos em $2\theta = 25,8^\circ$, $20,20^\circ$, $21,24^\circ$ e $30,3^\circ$ no padrão de difração de raios X que são proporcionais às quantidades de FePO_4 tipo berlinita, FePO_4 tipo tridimite, $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, respectivamente, são plotados como uma função da razão $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ na figura 2.29. Com esses resultados Muneyama et al. (1996) concluem que o composto $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ é uma fase intermediária na produção de $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ por redução do FePO_4 .

Os fosfatos de ferro calcinados abaixo de 480°C eram amorfos e aqueles calcinados acima de 550°C consistiam somente de FePO_4 tipo berlinita com boa cristalinidade. Foi visto que o composto amorfo e o FePO_4 tipo berlinita quase puro reduziram para a forma $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ com boa cristalinidade (Muneyama et al., 1996).

As amostras de FePO_4 com uma razão P/Fe de 1.33 foram reduzidas para $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ via $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, tanto quanto as amostras com uma razão P/Fe de 1.2. Na redução de amostras com uma razão P/Fe de 1.02, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ foi obtido como produto, mas $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ não foi observado como o composto intermediário. Isso sugere que a presença de excesso de fósforo com respeito à estequiometria do FePO_4 (P/Fe=1.0) é necessária para formar $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (P/Fe=1.33) a partir do FePO_4 (Muneyama et al., 1996).

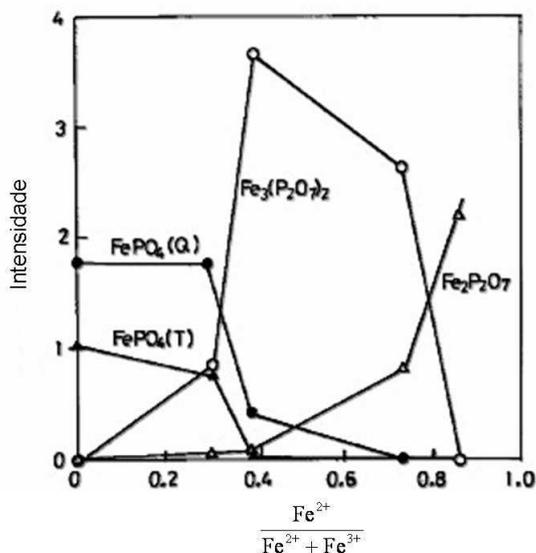


Figura 2.29: Relação entre os picos de altos ângulos no padrão de difração de raios X e a extensão da redução. FePO₄ tipo berlinita ($2\theta = 25,8^\circ$); FePO₄ tipo tridimita ($2\theta = 20,20^\circ$); Fe₃(P₂O₇)₂ ($2\theta = 21,24^\circ$); Fe₂P₂O₇ ($2\theta = 30,3^\circ$) (Muneyama et al., 1996).

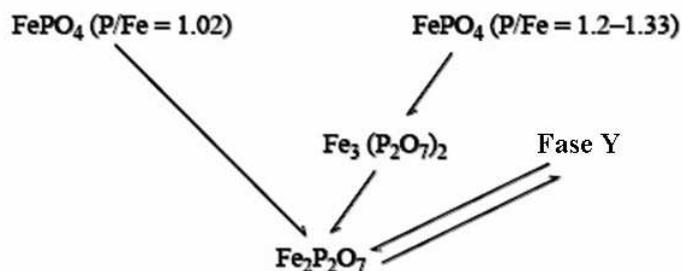


Figura 2.30: Resumo esquemático das mudanças estruturais devido a oxidação-redução do fosfato de ferro (Muneyama et al., 1996).

Um resumo esquemático das mudanças estruturais devido a oxidação-redução do fosfato de ferro está na figura 2.30 (Muneyama et al., 1996). A fase Y é encontrada a partir da oxidação de Fe₂P₂O₇, sendo identificada por um pico em $2\theta = 29,5^\circ$ no padrão de difração de raios X obtido com radiação CuK α . Segundo Muneyama et al. (1996) parece ser a mesma fase equivocadamente identificada como Fe₃(P₂O₇)₂ em outros estudos.

As principais características estruturais das diferentes formas de fosfatos de ferro identificadas na literatura são descritas a seguir.

1) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

A fase $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ obtida nos trabalhos referidos acima é, mais especificamente, a forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. A estrutura do $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, determinada por Hoggins et al. (1983), pertence ao grupo espacial triclinico $\bar{C}1$, N° 2, com parâmetros de rede $a = 6,649(2)$ Å, $b = 8,484(2)$ Å, $c = 4,488(1)$ Å, $\alpha = 90,04^\circ$, $\beta = 103,89(3)^\circ$, $\gamma = 92,82(3)^\circ$ e $\rho_{cal} = 3,86$ g/cm³. Os parâmetros atômicos são mostrados na tabela 2.8.

Átomo	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe	96(1)	3101(1)	4830(2)	79(2)	24(1)	128(5)	-5(1)	-31(2)	4(1)
P	7884(2)	-6(2)	899(3)	23(3)	47(2)	80(7)	0(2)	0(4)	12(3)
O1	0	0	0	21(16)	561(36)	320(47)	40(20)	77(23)	134(33)
O2	3748(6)	47(4)	2148(8)	34(9)	40(5)	69(18)	9(5)	-13(10)	7(8)
O3	7892(8)	1487(5)	2741(10)	187(14)	30(6)	181(22)	-23(7)	-44(14)	9(8)
O4	2745(6)	3527(5)	2782(9)	105(11)	33(5)	143(21)	33(6)	6(12)	9(8)

O fator de temperatura é $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2(\beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl))]$.

Tabela 2.8: Coordenadas e vibrações térmicas ($\times 10^4$) do $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (os desvios padrões estão entre parênteses) (Hoggins et al., 1983).

Parada et al. (2003) prepararam o composto $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (uma fase de alta temperatura do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Esse composto cristaliza no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, N° 14, com $a = 4,4668(6)$ Å, $b = 9,896(1)$ Å, $c = 5,2077(7)$ Å, $\beta = 97,516(2)^\circ$, $V = 228,22(5)$ Å³ e $Z = 2$. A estrutura é caracterizada pelo arranjo de octaedros de FeO_6 e pelos grupos de difosfatos P_2O_7 . Os octaedros FeO_6 são conectados pela borda para formar anéis de seis membros (ver figuras 2.31 e 2.32). Medidas magnéticas revelam a presença de interações antiferromagnéticas na sub-rede Fe^{+2} em aproximadamente 12,5 K. As coordenadas atômicas do $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ estão na tabela 2.9.

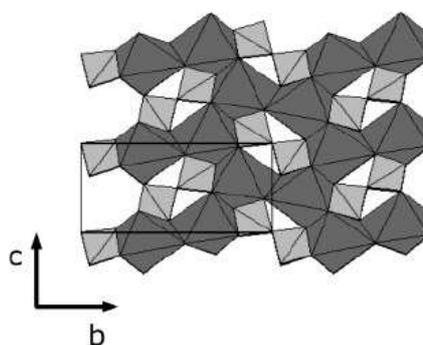


Figura 2.31: Estrutura do $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ao longo de (100), mostrando os anéis de seis membros formados por octaedros FeO_6 (Parada et al., 2003).

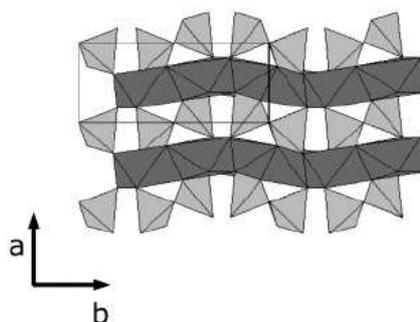


Figura 2.32: Estrutura do γ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ao longo de (001), mostrando os grupos P_2O_7 conectando as camadas $[\text{Fe}_6\text{O}_{12}]_\infty$ (Parada et al., 2003).

Multiplicidade de Wickoff		x	y	z	$U(\text{eq})^a$
Fe(1)	4e	0.9030(1)	0.1566(1)	0.0841(1)	52(2)
P(1)	4e	0.3584(3)	0.1111(1)	0.6570(2)	78(3)
O(1)	4e	0.6184(8)	0.2036(4)	0.7621(6)	114(7)
O(2)	4e	0.7871(8)	-0.0411(3)	0.1281(6)	132(7)
O(3)	4e	0.1195(7)	0.3206(3)	0.9629(6)	104(6)
O(4)	2d	0.50	0.00	0.50	212(11)

$$^a U(\text{eq}) = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

Tabela 2.9: Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (\AA^2) para γ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Parada et al., 2003).

No γ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cada octaedro FeO_6 compartilha três das suas bordas com três Fe vizinhos adjacentes num arranjo hexagonal (figura 2.31), construindo camadas corrugadas perpendiculares à direção $[100]$ (figura 2.32). Dentro das camadas, os arranjos octaedrais formam vazios. Os grupos P_2O_7 estão localizados acima e abaixo desses vazios. Cada um dos seis oxigênios periféricos dos grupos P_2O_7 é conectado com um octaedro diferente de FeO_6 , metade deles com a camada de cima e a outra metade com a camada debaixo (Parada et al., 2003).

Se compararmos as fases α ($C\bar{1}$) (Hoggins et al., 1983) e γ ($P2_1/c$), em ambas, os átomos de ferro estão em planos numa matriz hexagonal bidimensional (figura 2.33). No polimorfo α (figura 2.33a), os hexágonos de ferro estão com seus eixos paralelos uns aos outros, enquanto no polimorfo γ (figura 2.33b) o eixo dos dois hexágonos adjacentes na direção b são girados de 90° . Essa característica também pode ser observada no arranjo dos grupos P_2O_7 (Parada et al., 2003).

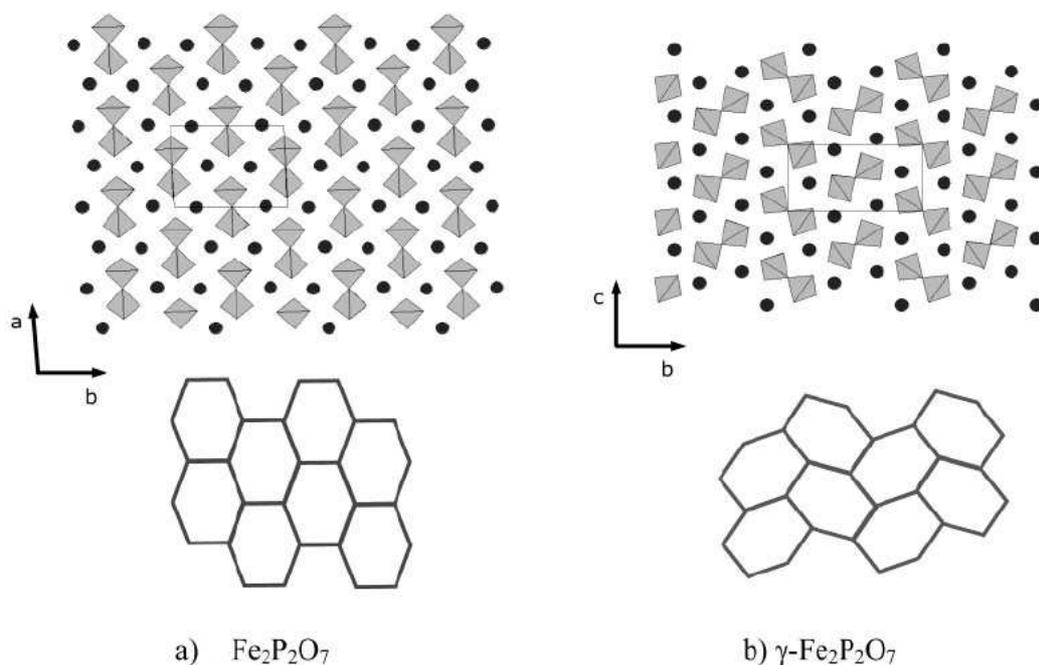


Figura 2.33: Comparação entre as formas polimórficas $\text{C}\bar{1}$ e γ do $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. A figura mostra as distribuições do grupo difosfato no topo (onde os átomos de Fe são representados por \bullet) e a figura esquemática do arranjo hexagonal Fe abaixo. (Parada et al., 2003).

2) $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Ijjaali et al. (1991) caracterizaram $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{\dagger\dagger}$, que possuía uma aparência marrom escuro. Eles obtiveram uma célula unitária ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$, $N^\circ = 52$, com $a = 8,95(7) \text{ \AA}$, $b = 12,235(2) \text{ \AA}$, $c = 10,174(1)$ e $Z = 4$. As coordenadas atômicas e os fatores de temperatura do $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ estão na tabela 2.10.

Os resultados descritos por Bonnet & Millet (1996) mostram que a fase $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ só pode ser obtida em altas temperaturas ($T > 658 \text{ K}$) e que sua formação é altamente dependente da pressão parcial de oxigênio. Quando essa pressão era baixa, foi observada a formação da fase $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. A representação esquemática dos dois tipos de clusters Fe_3O_{12} observados na estrutura do $\alpha\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ está na figura 2.34.

^{††} $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ marrom escuro foi obtido a partir de $\text{FePO}_4 + \text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ou $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ tratados à 900°C em vácuo, com FeCl_2 como aditivo para crescimento dos cristais.

Átomo	Sítio	Simetria	x	y	z	B(Å ²)
Fe ²⁺	4c	m	0.2539(2)	0.2500(0)	0.1191(2)	0.59(2)
Fe ³⁺	8d	1	0.2495(1)	0.0110(1)	0.1211(2)	0.46(2)
P(1)	8d	1	0.9136(2)	0.1327(2)	0.1192(2)	0.39(3)
P(2)	8d	1	0.9275(2)	0.1269(2)	0.6353(2)	0.47(3)
O(1)	4c	m	0.3707(9)	0.2500(0)	0.4376(7)	0.47(12)
O(2)	4c	m	0.4522(10)	0.2500(0)	0.8189(8)	1.15(15)
O(3)	8d	1	0.5791(6)	0.4220(5)	0.8914(6)	1.13(9)
O(4)	8d	1	0.3483(7)	0.0706(5)	0.7551(6)	1.28(10)
O(5)	8d	1	0.0823(5)	0.1317(4)	0.1285(5)	0.68(8)
O(6)	8d	1	0.8353(6)	0.1310(5)	0.5104(5)	0.76(9)
O(7)	8d	1	0.3415(6)	0.1259(5)	0.2449(5)	0.70(9)
O(8)	8d	1	0.3517(6)	0.0500(4)	0.4723(6)	0.66(8)

Tabela 2.10: Coordenadas atômicas e fator de temperatura do β -Fe₃(P₂O₇)₂ (Ijjaali et al., 1991).

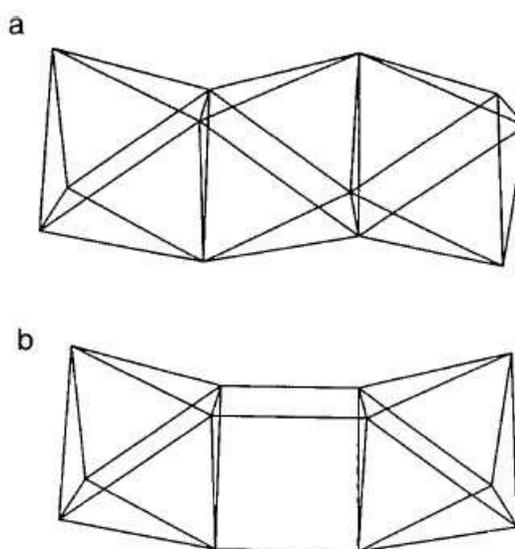


Figura 2.34: Representação esquemática dos dois tipos de clusters Fe₃O₁₂ na estrutura do α -Fe₃(P₂O₇)₂ (a) e β -Fe₃(P₂O₇)₂ (b) (Bonnet & Millet, 1996).

3) Fe₄(P₂O₇)₃

Elbouaanani et al. (2002) obtiveram Fe₄(P₂O₇)₃^{‡‡}, com célula unitária monoclinica, grupo espacial $P2_1/n$, $N^o = 14$, com $a = 7,389 (2) \text{ \AA}$, $b = 21,337 (1) \text{ \AA}$, $c = 9,517 (2)$, $\beta = 90(1)^\circ$ e $Z = 4$, onde o Fe tem estado de oxidação três. A tabela 2.36 mostra as coordenadas atômicas do Fe₄(P₂O₇)₃.

^{‡‡}Elbouaanani et al. (2002) prepararam Fe₄(P₂O₇)₃ a partir de Fe(PO₃)₃ e FePO₄ aquecidos à 940°C em oxigênio.

A análise da estrutura do $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e do $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ mostram determinadas similaridades. No último composto, a seqüência de dímeros ao longo do eixo a gera um sítio prismático vazio com base triangular, similar ao ocupado pelo íon Fe^{2+} no $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (ver figura 2.35). Essa observação sugere uma relação estrutural entre esses dois compostos.

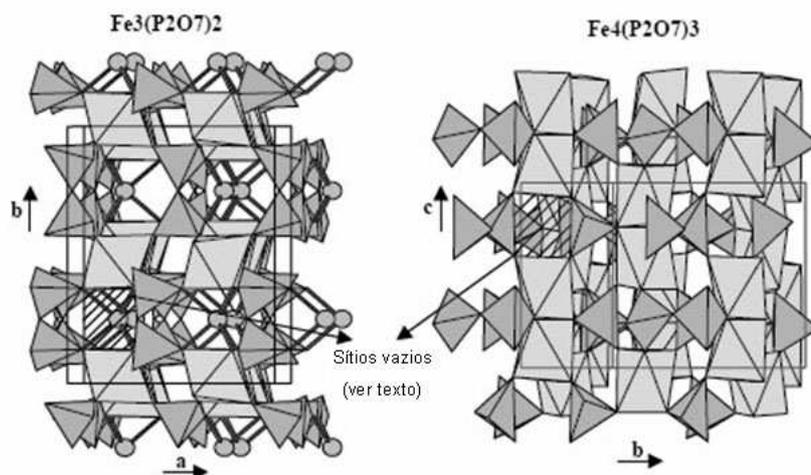


Figura 2.35: Trímero do $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e um hipotético do $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Elbouaanani et al., 2002).

Todas essas estruturas cumprem uma condição necessária, para que sejam possíveis candidatas às fases obtidas pela transformação sob pressão do FePO_4 . As fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\rho = 3,86 \text{ g/cm}^3$ - Hoggins et al., 1983), $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\rho = 4,16 \text{ g/cm}^3$ - Parada et al., 2003), $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\rho = 3,597 \text{ g/cm}^3$ - Ijjaali et al., 1991) e $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($\rho = 3,3 \text{ g/cm}^3$ - Elbouaanani et al., 2002) são mais densas que a fase FePO_4 tipo berlinita ($\rho = 3,054 \text{ g/cm}^3$ - Ng & Calvo, 1975).

2.5 Evolução possível das estruturas cristalinas ABO_4 sob pressão

Para identificar possíveis fases que seriam obtidas por uma transformação alotrópica sob pressão do FePO_4 , será discutida nessa seção a sistemática de estruturas que são observadas para compostos ABO_4 , em função dos raios relativos dos íons.

Nos óxidos ternários $A_xB_yO_z$, a razão dos raios iônicos do cátion A ou B com o oxigênio, r_A/r_O ou r_B/r_O , aumenta com o aumento da pressão. Embora o aumento dessa razão seja diferente para os cátions A e B , a razão dos raios médios dos cátions A e B pelo do oxigênio, $t=r_C/r_O$, aumenta com o aumento da pressão, onde r_C é o raio médio dos

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Fe(1)	0.0521(5)	0.2554(4)	0.7845(7)
Fe(2)	0.4644(8)	0.2593(3)	0.7901(10)
Fe(3)	0.4595(8)	0.0009(3)	0.2398(10)
Fe(4)	0.0582(8)	0.9964(4)	0.2427(10)
P(1)	0.2539(7)	0.2011(3)	0.0553(9)
P(2)	0.2514(7)	0.0627(3)	0.9744(10)
P(3)	0.2522(7)	0.0455(3)	0.5323(9)
P(4)	0.2440(8)	0.8591(4)	0.1543(11)
P(5)	0.2579(8)	0.1855(2)	0.5089(10)
P(6)	0.7572(8)	0.1112(6)	0.1706(9)
O(1)	0.264(2)	0.923(2)	0.232(2)
O(2)	0.259(2)	0.215(1)	0.656(1)
O(3)	0.248(3)	0.022(2)	0.103(2)
O(4)	0.226(2)	0.131(1)	0.029(2)
O(5)	0.245(2)	0.032(2)	0.377(1)
O(6)	0.259(1)	0.236(1)	0.910(2)
O(7)	0.939(3)	0.073(2)	0.199(2)
O(8)	0.274(2)	0.329(1)	0.750(1)
O(9)	0.572(2)	0.947(2)	0.110(2)
O(10)	0.592(3)	0.074(2)	0.193(1)
O(11)	0.594(2)	0.305(1)	0.923(2)
O(12)	0.913(2)	0.953(2)	0.110(2)
O(13)	0.588(2)	0.182(1)	0.817(2)
O(14)	0.923(3)	0.174(1)	0.803(2)
O(15)	0.923(2)	0.302(1)	0.931(2)
O(16)	0.211(2)	0.874(1)	0.003(1)
O(17)	0.952(2)	0.959(2)	0.392(1)
O(18)	0.948(2)	0.290(3)	0.621(1)
O(19)	0.322(3)	0.109(2)	0.537(1)
O(20)	0.101(3)	0.214(2)	0.129(3)
O(21)	0.381(2)	0.014(2)	0.621(1)

Figura 2.36: Coordenadas do $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Elbouaanani et al., 2002).

cátions $\mathbf{r}_C = (\mathbf{x}\mathbf{r}_A + \mathbf{y}\mathbf{r}_B) / (\mathbf{x} + \mathbf{y})$. Em outras palavras, o parâmetro t é usado de uma maneira análoga à razão dos raios cátion-ânion, $\mathbf{r}_A/\mathbf{r}_O$ nos óxidos binários. Por outro lado, a razão dos raios, $k = \mathbf{r}_A/\mathbf{r}_B$, é considerada quase constante por causa da pequena compressibilidade dos cátions comparados com os ânions (Fukunaga & Yamaoka, 1979).

Se classificarmos os óxidos ternários em um diagrama k vs. t com respeito às suas estruturas cristalinas estáveis em pressão ambiente, podemos inferir possíveis modificações em alta pressão, que seriam isoestruturais a compostos que estariam em uma região correspondente ao mesmo k e um valor maior de t no diagrama. Então, quando quisermos descobrir uma forma de alta pressão de um determinado composto num ponto do diagrama (ver figura 2.37), isso poderá ser feito movendo este ponto paralelo ao eixo t na direção positiva. Esse movimento seria equivalente a um aumento da pressão. Dessa maneira, poderemos identificar com sucesso algumas transformações de fase induzidas pela aplicação de pressão em compostos tipo- ABO_4 . Exemplos de transformações de fase induzidas pela aplicação de pressão estão na tabela 2.11 (Fukunaga & Yamaoka, 1979).

Pode-se dizer que o eixo t na figura 2.37 corresponde ao grau de empacotamento dos íons constituintes de um composto numa célula unitária ou o favorecimento sob alta pressão.

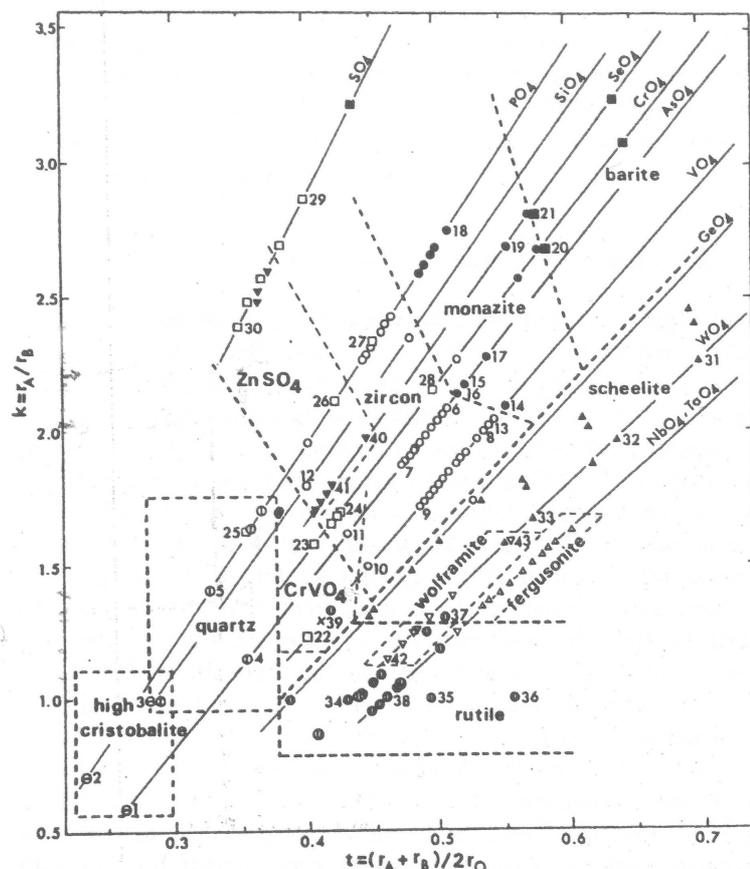


Figura 2.37: Diagrama de classificação dos compostos tipo- ABO_4 com respeito à sua estrutura cristalina à pressão ambiente como uma função dos parâmetros $k=r_A/r_B$ e $t=(r_A+r_B)/2r_O$ (Fukunaga & Yamaoka, 1979).

Um esquema simples das transformações de fase induzidas pela aplicação de pressão em compostos tipo- ABO_4 está na figura 2.38, onde as setas sólidas mostram as transformações observadas e as setas pontilhadas mostram as transformações previstas pela abordagem discutida acima (Fukunaga & Yamaoka, 1979).

No diagrama de Fukunaga & Yamaoka (1979) (ver figura 2.37) o ordenamento dos compostos é baseado: 1) nas similaridades entre os compostos ABO_4 e os compostos AO_2 ; 2) na maior coordenação (ou menor valência) do cátion A em relação ao cátion B ; e 3) na possibilidade de mudança estrutural sem aumento da coordenação do cátion. Fukunaga & Yamaoka (1979) apontam, no seu trabalho, uma anomalia no comportamento em alta pressão de alguns compostos ABO_4 . No entanto, o erro na localização dos compostos BAO_4 e BPO_4 , no diagrama de Fukunaga & Yamaoka (1979), provém da consideração de que a valência do cátion A deve ser menor que a valência do cátion B . Manjón et al. (2007) consideram que essa anomalia desaparecerá se esses dois compostos estiverem localizados

Forma estável em pressão ambiente	Forma estável em alta pressão	Compostos
[High cristobalite]	[Low quartz]	BPO ₄ , BAsO ₄
[Low quartz]	[Rutile]	AlAsO ₄
[Low quartz]	[CrVO ₄]	AlPO ₄
[CrVO ₄]	[Rutile]	CrVO ₄
[CrVO ₄]	[Scheelite]	CdCrO ₄
[Zircon]	[Scheelite]	LnAsO ₄ (Ln = Sm-Lu, Sc)
		LnVO ₄ (Ln = Pr-Lu, Sc)
[Zircon]	[Monazite]	CeVO ₄
[Monazite]	[Scheelite]	PrAsO ₄ , NdAsO ₄
[Scheelite]	[BaWO ₄ II]	BaWO ₄ , PbWO ₄
[Rutile]	[α-PbO ₂]	InSbO ₄
[Rutile]	[Wolframite]	FeTaO ₄
[α-MnMoO ₄]	[Wolframite]	AMoO ₄ (A = Ni, Co, Mn, Mg)
[ZnSO ₄]	[CrVO ₄]	ASeO ₄ (A = Mn, Mg, Co, Cu, Zn)

Tabela 2.11: Transformações em alta pressão de compostos tipo-ABO₄ (Fukunaga & Yamaoka, 1979).

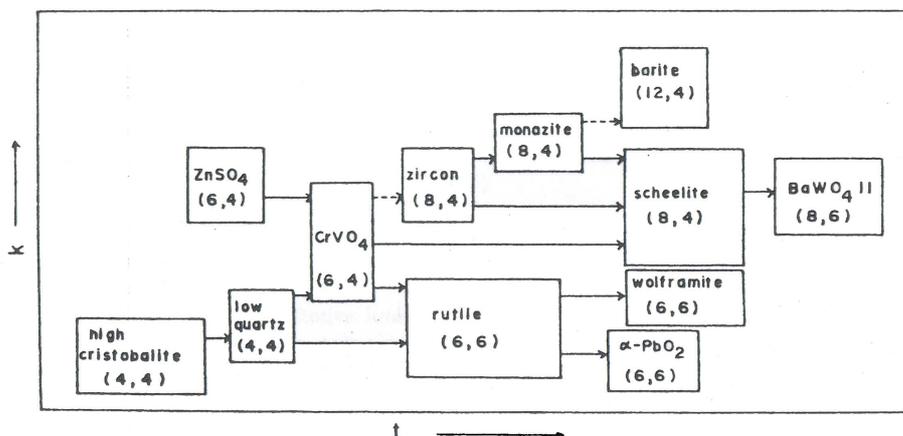


Figura 2.38: Esquema das transformações de fase induzidas pela pressão em compostos tipo-ABO₄ baseado em k vs. t . Os números entre parênteses são os números de coordenação dos cátions A e B (Fukunaga & Yamaoka, 1979).

no diagrama usando os raios atômicos como critério de definição de quais são os cátions A e B , sendo o cátion A sempre maior que o cátion B ($r_A > r_B$) (Manjón et al., 2007).

O diagrama da figura 2.39 mostra a possível evolução sob pressão das estruturas tipo- ABX_4 ($X = O^{-2}, F^{-}$), onde $k=r_A/r_B$, $t=(r_A+r_B)/2r_X$ e $q=(r_A-r_B)/r_X$. Essa evolução geralmente é acompanhada do aumento do número de coordenação dos íons (Bastide, 1987).

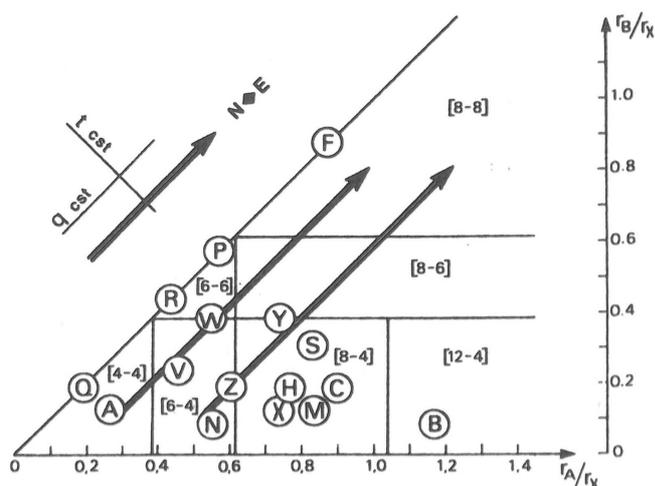


Figura 2.39: Possível evolução das estruturas ABX_4 sob pressão. t e $q = \text{constantes}$. A nomenclatura das estruturas-tipo estão na tabela 2.12 (Bastide, 1987).

É preciso ter cuidado ao usar os diagramas de Fukunaga (figura 2.37) ou Bastide (figura 2.39) para prever fases de alta pressão, pois a exata localização dos compostos nos diagramas e conseqüentemente suas fases de alta pressão dependem do raio catiônico que por sua vez depende da coordenação do cátion. Além disso, a ordenação dos compostos ABX_4 na família BX_4 , como mostram os diagramas de Fukunaga & Yamaoka (1979) e Bastide (1987), pode ser enganosa, pois o mesmo cátion B pode ter diferentes raios iônicos dependendo da sua coordenação. Portanto, a separação dos compostos em famílias é apenas para orientação, sendo válida somente para compostos que possuem o mesmo cátion B , com a mesma coordenação e conseqüentemente mesmo raio iônico. O critério de tamanho tem sido aplicado com sucesso para compostos ABX_4 e ainda precisam ser explorados para determinar as condições de amorfização induzida pela aplicação de pressão ou decomposição (Manjón et al., 2007).

A figura 2.40 mostra uma versão atualizada do diagrama de Bastide (figura 2.39). No diagrama de Bastide, o comportamento normal sob pressão dos compostos ABX_4 é passar por uma transição de fase para estruturas mais compactas com as razões dos raios iônicos r_A/r_X e r_B/r_X maiores, desde que as tensões geradas pela presença de dois tipos de cátions seja pequena ou que os ânions sejam significativamente maiores que os cátions (Solano et al., 2007, Manjón et al., 2007).

Seguindo as propostas acima, usaremos as estruturas $CrVO_4$, $FeWO_4$ e $ZnSO_4$ como fases candidatas para uma transformação sob pressão do $FePO_4$ (ver figura 2.37 e esquema 2.38, figuras 2.39 e 2.40).

A estrutura do $FePO_4$ tipo- $CrVO_4$ tem coordenação 4-6, com octaedros de FeO_6 e tetraedros de PO_4 alternados, pertence ao grupo espacial ortorrômbico $Cmcm$, N° 63, $Z =$

cn [4-4]		cn [12-4]	
Q = quartz SiO_2		B = barite BaSO_4	
A = berlinite AlPO_4		25 : PbSO_4 , 26 : KBF_4	
1 : BeF_2 , 2 : GeO_2		27 : CsBF_4 , 28 : KClO_4	
3 : PbO_4 , 4 : AsBO_4		29 : CsClO_4 , 30 : KMnO_4	
5 : VBO_4 , 6 : GaPO_4			
7 : FePO_4 , 8 : AlAsO_4		cn [6-6]	
9 : GaAsO_4 , 10 : FeAsO_4		R = rutile TiO_2	
11 : AlVO_4		P = PbO_2 - α	
		W = wolframite FeWO_4	
cn [6-4]		31 : SbAlO_4 , 32 : GaSbO_4	
N = zincosite ZnSO_4		33 : NiWO_4 , 34 : InSbO_4	
V = CrVO_4		35 : TaFeO_4 , 36 : MnF_2	
12 : NiSO_4 , 13 : MnSO_4		37 : PdF_2	
14 : InPO_4 , 15 : NiCrO_4			
16 : ZnCrO_4		cn [8-6]	
		38 : KAlF_4 , 39 : RbAlF_4	
cn [8-4]		40 : CaUO_4 , 41 : SrUO_4	
Z = zircon ZrSiO_4			
X = xénotime YPO_4		cn [8-8]	
M = monazite CePO_4		F = fluorine CaF_2	
H = huttonite ThSiO_4		42 : HfO_2 , 43 : BaF_2	
C = crocoite PbCrO_4		44 : KLaF_4 , 45 : RbBiF_4	
S = scheelite CaWO_4			
Y = fergusonite YNbO_4			
17 : NaClO_4 , 18 : AgClO_4			
19 : NaBF_4 , 20 : CaSO_4			
21 : CdCrO_4 , 22 : CeVO_4			
23 : ThGeO_4 , 24 : BaWO_4			

Tabela 2.12: Nomenclatura das estruturas-tipo e dos compostos ABX_4 situados no diagrama da figura 2.39 (Bastide, 1987).

3 e $\rho = 3,902 \text{ g/cm}^3$. Seus parâmetros são: $a = 5,227 \text{ \AA}$, $b = 7,770 \text{ \AA}$, $c = 6,322 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Kinomura et al., 1976).

A ferberita FeWO_4 tem coordenação 6-6, com octaedros alternados de FeO_6 e WO_6 , pertence ao grupo espacial monoclinico $P2/c$, $N^\circ 13$, $Z = 2$ e $\rho = 7,42 \text{ g/cm}^3$. Seus parâmetros são: $a = 4,7765 \text{ \AA}$, $b = 5,7298 \text{ \AA}$, $c = 4,9808 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 89,450^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (Ulku, 1967).

O ZnSO_4 tem coordenação 4-6, com octaedros de ZnO_6 e tetraedros de SO_4 alternados, pertence ao grupo espacial ortorrômico $Pnma$, $N^\circ 62$, $Z = 4$ e $\rho = 3,893 \text{ g/cm}^3$. Seus

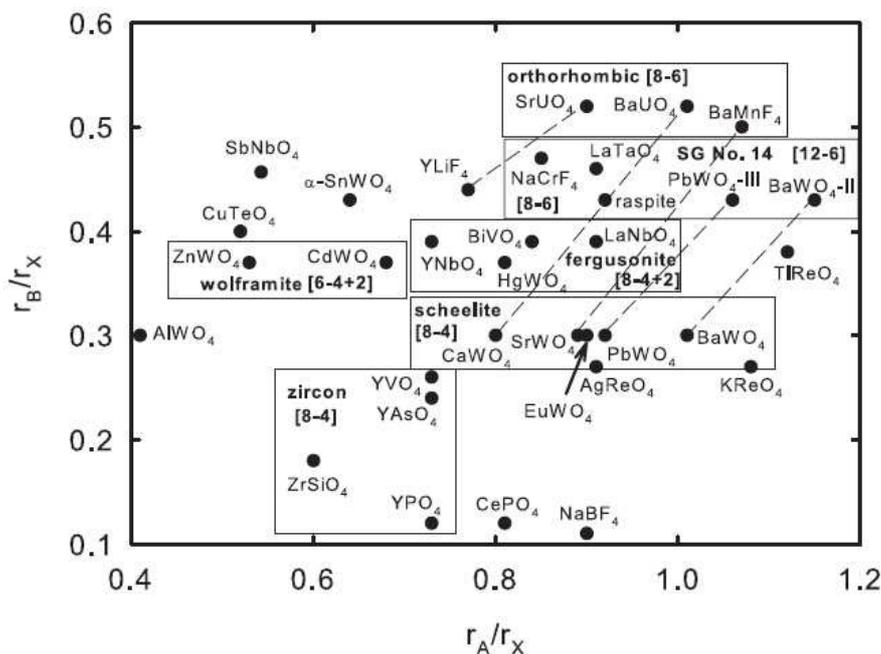


Figura 2.40: Diagrama atualizado de Bastide (1987). As linhas tracejadas mostram a evolução das razões dos raios iônicos com aumento da pressão em compostos de estrutura scheelita (Manjón et al., 2007).

parâmetros são: $a = 8,604 \text{ \AA}$, $b = 6,746 \text{ \AA}$, $c = 4,774 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ encontrado na página eletrônica <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php>, como “Zinkosite”.

2.6 Amorfização induzida pela aplicação de pressão

A amorfização induzida pela aplicação de pressão (AIP) em sólidos cristalinos não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diferentes estruturas cristalinas (Pereira et al., 2003, Sharma & Sikka, 1996, Ponyatovsky & Barkalov, 1992, Arora, 2001, Speedy, 1996, Tse et al., 1994, Lyapin & Brazhkin, 1996, Bustingorry & Jagla, 2004, Gillet et al., 1995, Serghiou et al., 1992). Alguns resultados encontrados na literatura podem também ser interpretados como uma mistura de uma fase mal cristalizada e uma fase amorfa (Pasternak et al., 1997), então, a AIP será brevemente discutida nessa seção como uma das possibilidades de transformação sob pressão do FePO_4 .

Fases sem ordem de longo alcance, ou seja, fases amorfas, podem ser produzidas durante a compressão, descompressão e mesmo durante testes de microdureza em diversos materiais (Gogotsi et al., 1997, 1999, Meade et al., 1992). Sharma & Sikka (1996) e Sikka (2004) esboçaram algumas regras para a transição de fase cristalino-amorfo:

- A fase amorfa induzida pela aplicação de pressão é cineticamente preferida. Isso surge da frustração na transformação da fase cristalina metaestável para o estado de equilíbrio em alta pressão devido à grande energia térmica requerida para superar a barreira cinética.
- A fase de equilíbrio de alta pressão geralmente tem um número de coordenação maior ou é dissociada.
- A frustração estrutural ocorre, por exemplo, quando ao se obter uma coordenação maior, algumas das distâncias entre os átomos não ligados tornam-se cada vez mais curtas e contribuem repulsivamente para a energia livre. Conforme a compressão aumenta ocorre uma perda de ordem de longo alcance.

Os mecanismos para amorfização induzida pela aplicação de pressão têm sido amplamente estudados e podem ser divididos em duas categorias: os modelos termodinâmicos e os que propõem mecanismos estruturais para a amorfização (também chamados de modelos microscópicos). Termodinamicamente, a fase amorfa produzida em altas pressões é freqüentemente considerada uma fase metaestável intermediária entre duas formas cristalinas e é o resultado de um obstáculo cinético para a transição entre fases de equilíbrio. Se a barreira energética para conversão de materiais cristalinos de baixa densidade para formas amorfas é menor do que a transformação para fases cristalinas de alta densidade, então uma amorfização induzida pela aplicação de pressão pode ocorrer (Sharma & Sikka, 1996).

Por causa da grande diversidade de materiais que exibem amorfização induzida por altas pressões, numerosos mecanismos estruturais estão sendo propostos. Entre muitos fatores considerados como possíveis mecanismos da AIP, vínculos espaciais, que previnem a formação de fases cristalinas de alta densidade, e um empacotamento aleatório dos poliedros, resultando em uma estrutura desordenada são amplamente aceitos como modelos estruturais (Sharma & Sikka, 1996). Os modelos citados, muitas vezes, são aplicados simultaneamente para explicar o mecanismo da amorfização induzida pela aplicação de pressão. Um esquema geral dos mecanismos que geram amorfização induzida pela aplicação de pressão (AIP) está na figura 2.41.

1. Congelamento de modos vibracionais de unidades rígidas

Quando a frequência de um único modo vibracional tende a zero (modo macio), surge uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. Por outro lado, quando um grande número de modos de vibração ou, em outros termos, quando uma porção de um ramo vibracional amacia simultaneamente, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada (Umamoto et al., 2004).

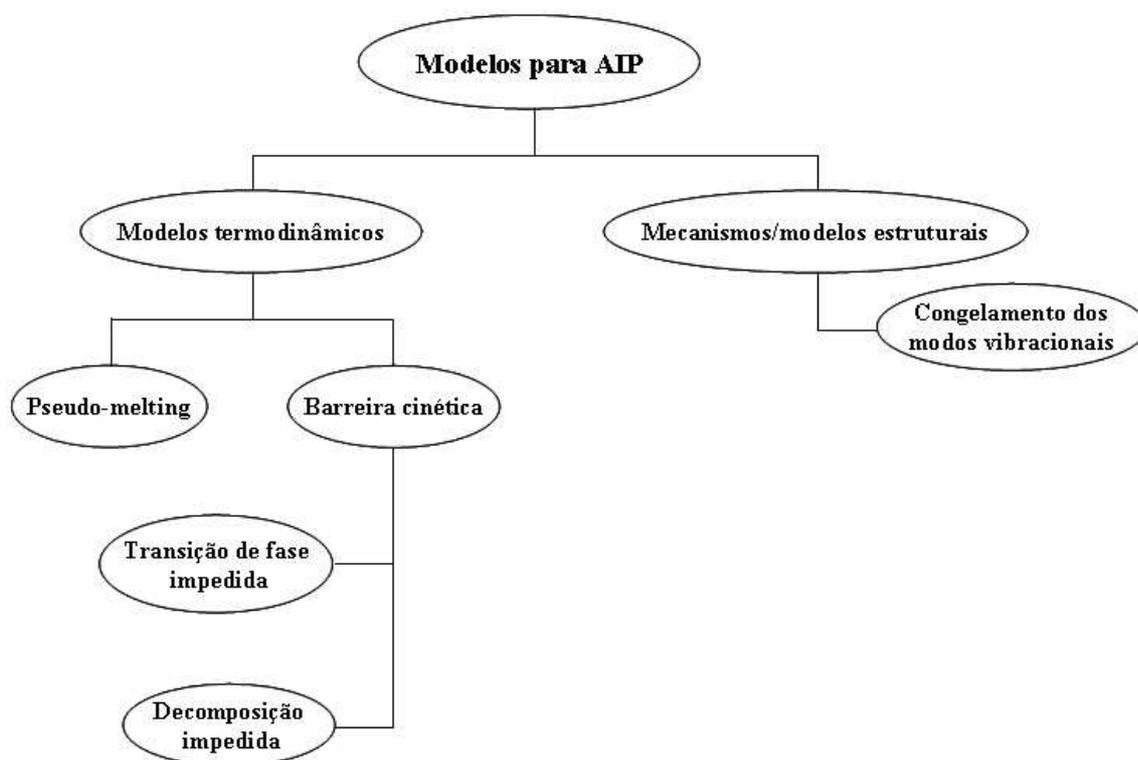


Figura 2.41: Esquema geral dos mecanismos que geram amorfização induzida pela aplicação de pressão (AIP) (Varga, 2005).

2. Transições de fase frustradas

Outro mecanismo proposto para a AIP envolve transições impedidas de uma fase cristalina para outra fase cristalina. Isto ocorreria devido à presença de uma grande barreira energética envolvida nestas transições (Grzechnik et al., 2001).

3. Pseudofusão

Outra maneira de ver AIP do ponto de vista termodinâmico é como pseudofusão, também chamada fusão termodinâmica ou fusão em alta pressão de uma fase cristalina (Sharma & Sikka, 1996, Badro et al., 1998). Existem diversas limitações para ver AIP como uma forma de fusão, o que faz da pseudofusão um modelo que geralmente não é aceito como de aplicação geral (Sharma & Sikka, 1996). O material deverá ter uma curva de fusão que tenha uma inclinação negativa com a pressão. Isto significa que, em algumas pressões, o ponto de fusão estaria mais baixo que a temperatura do experimento e, então, o material torna-se um vidro. A fase amorfa de alta pressão

do material deveria ter uma estrutura similar às fases vítreas obtidas por resfriamento rápido da fase líquida. Isto não é satisfeito para muitas fases amorfizadas pela aplicação de pressão. Materiais amorfos formados por compressão são geralmente mais densos que aqueles obtidos por resfriamento rápido em pressão ambiente, pois eles incorporam unidades estruturais com forma distorcida e/ou aumentam mais o número de coordenação que os vidros. Uma marca da mudança de fase sob pressão é que a diminuição no volume é, frequentemente, acompanhada por um aumento no número de coordenação dos átomos (Micoulaut, 2004).

Como foi visto na seção 2.3, trabalhos como os de Pasternak et al. (1997), Pasternak et al. (1998), Dompablo et al. (2006), Murli et al. (1997) e Joshi et al. (1998) sugerem que há formação de uma fase amorfa sob pressão para o FePO_4 . Por isso, essa será uma das possibilidades consideradas na tentativa de identificar as transformações sob pressão do FePO_4 .

Capítulo 3

Metodologia e Técnicas Experimentais

3.1 Metodologia

As amostras de FePO_4 foram processadas em altas pressões nas câmaras toroidas para investigarmos fases de alta pressão que são retidas após a pressão ser liberada. O uso de baixas temperaturas (150°C e 300°C , sendo que a transição α - β para o FePO_4 ocorre em $\approx 700^\circ\text{C}$, ver seção 2.1) é uma garantia de que o tratamento térmico atua como um alterador das condições cinéticas e não das condições de estabilidade termodinâmica. Isso permite que se dê condições para o sistema evoluir para a situação de equilíbrio permitindo a identificação de eventuais fases metaestáveis, pois há suspeita de que a fase amorfa sugerida por Pasternak et al. (1997) seja apenas uma transição frustrada.

As amostras processadas nessas condições foram analisadas por técnicas que dão informações estruturais de regiões do material de escalas complementares. A técnica de difração de raios X (“X-ray diffraction” - XRD) é um procedimento de análise não destrutivo, que fornece informações sobre o arranjo de longo alcance dos átomos no material analisado. No caso de materiais cristalinos, o padrão XRD pode permitir a identificação da estrutura cristalina.

Foram realizadas medidas de XRD tanto em laboratório ($\lambda_{\text{Mo}} = 0,71073 \text{ \AA}$) quanto com radiação síncrotron ($\lambda = 1,7974 \text{ \AA}$). As medidas com radiação síncrotron foram feitas devido a dificuldade na identificação dos picos associados à radiação $K\beta$ produzida no tubo de raios X com alvo de molibdênio e devido à baixa resolução nas medidas feitas em laboratório. Foi escolhido $\lambda = 1,7974 \text{ \AA}$ nas medidas síncrotron para termos uma melhor resolução e devido à borda de absorção do ferro que próxima à borda de absorção do cobre.

A espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia Raman são importantes ferramentas no estudo de estruturas e da composição molecular e serão usada na caracterização das nossas amostras de FePO_4 . Em relação à difração de raios X, a espectroscopia Raman e de infravermelho fornecem uma informação mais local do arranjo dos átomos no material. Ambas as técnicas são usadas para identificar os modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência das ligações químicas de uma amostra. Assim como por XRD, é possível identificar a mudança e/ou o surgimento de fases.

A espectroscopia Mössbauer dá uma informação relacionada com a simetria e vizinhança local do sítio ocupado por um único tipo de átomo, sendo capaz de identificar o estado de oxidação e a coordenação do átomo sonda.

3.2 Fundamentos gerais das técnicas de altas pressões

A capacidade para processar amostras de grande volume (maiores que 10 mm^3) a pressões maiores que 5 GPa é uma parte importante da tecnologia das altas pressões. Muitas experiências em Física, Geociências e Ciência dos Materiais precisam da combinação das condições de alta pressão e grande volume.

De particular importância do ponto de vista econômico é a existência de uma poderosa indústria a nível mundial de síntese de materiais superduros (diamante e nitreto de boro cúbico), cuja atividade é baseada no domínio da tecnologia de processamentos de grandes volumes de materiais de partida (grafite ou nitreto de boro hexagonal) em altas pressões e altas temperaturas.

A maneira usual de submeter uma substância, simultaneamente, à pressão estática e alta temperatura, é confiná-la numa câmara construída com um material da alta resistência mecânica e empregar uma prensa hidráulica para aplicar a força necessária à compressão. A pressão, usualmente, é transmitida por um meio que deve ter as seguintes propriedades:

- transmitir a pressão o mais hidrostaticamente possível (para tanto deve ter resistência ao cisalhamento zero ou muito baixa);
- ter baixa compressibilidade;
- possuir alta estabilidade térmica e condutividade térmica adequada (dependendo da configuração de processamento pode ser desejada condutividade térmica baixa ou alta);
- ter condutividade elétrica baixa ou ser isolante (no caso de pretender-se fazer medições elétricas);
- não sofrer transformações de fase com o aumento de pressão e temperatura;

- ser quimicamente inerte;
- ser facilmente manipulável.

Segundo as condições requeridas, podem ser necessárias outras características como, por exemplo, transparência aos raios X, para medidas de difração *in situ* sob alta pressão. Em geral, é impossível encontrar um meio em que as exigências acima descritas sejam cumpridas de maneira simultânea. Como consequência, nenhum material é um transmissor ideal de pressão. Na prática, são usados sólidos macios como a pirofilite e o nitreto de boro hexagonal (h-BN) como materiais transmissores de pressão em condições de trabalho que envolvam altas pressões e altas temperaturas. São usualmente empregados sólidos, porque a grande maioria dos líquidos sofre solidificação na faixa de pressão de interesse.

Existem vários tipos de câmaras de alta pressão. O sistema mais simples de aplicar alta pressão a uma amostra, normalmente imersa em um meio de transmissão adequado para criar condições de maior hidrostaticidade, é o pistão cilindro.

Na figura 3.1 estão representadas as geometrias tipo pistão-cilindro que usam um cilindro com uma extremidade fechada ou um cilindro com as duas extremidades abertas. Apesar da aparente similaridade com o sistema de duas extremidades abertas e da maior facilidade de operação que a geometria com uma extremidade fechada teria, essa configuração tem uma séria limitação sobre a pressão máxima de trabalho, associada à concentração de tensões em torno do ângulo existente entre as bordas e o fundo do cilindro. Isso faz com que, quando um cilindro deste tipo se rompe, a trinca apareça quase sempre nesta região, após uma deformação plástica inicial. Essa dificuldade pode ser evitada usando-se um sistema de cilindro aberto em ambos os extremos, o que, no caso de ser utilizado um cilindro espesso de aço, permite atingir pressões máximas de ≈ 1 GPa.

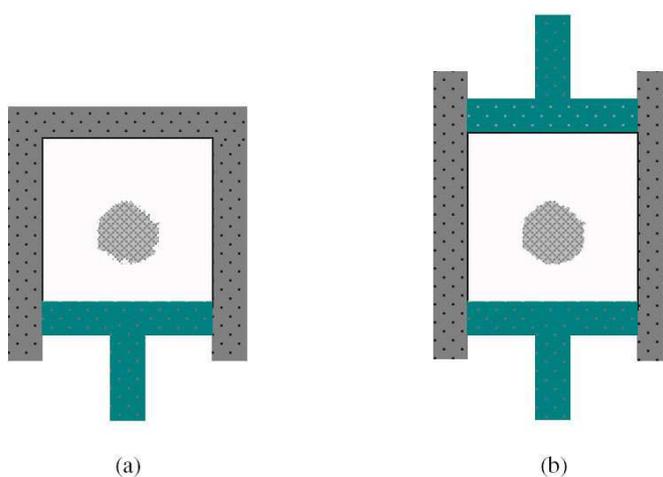


Figura 3.1: Sistema pistão-cilindro com (a) uma extremidade fechada e com (b) duas extremidades abertas.

Para atingir pressões maiores com os materiais de construção mecânica correntemente disponíveis, se faz necessário introduzir alterações importantes na concepção estrutural do sistema pistão-cilindro convencional.

Além do uso de metal duro nas partes críticas das câmaras, se faz necessário o cintamento destes componentes com anéis de aço, mantendo-os trabalhando num regime de pré-compressão. Isso permite a obtenção de pressões de processamento máximas da ordem de 5 GPa. Pressões maiores são limitadas pelo rompimento do pistão, que, nas configurações usuais, não é suportado lateralmente fora do cilindro.

Apesar de configurações, de operação bastante complexa poderem ser implantadas para permitir esse suporte lateral (o que permite a geração de pressões da ordem de 8 GPa), normalmente para produção de pressões acima de 4 GPa são usadas câmaras do tipo bigorna. Nessas câmaras, a produção de altas pressões baseia-se na diminuição do volume onde está confinada a amostra pela aproximação de bigornas cujas faces estão colocadas em oposição.

O primeiro dispositivo desse tipo, conhecido pelo nome de Bigornas de Bridgman, foi desenvolvido por P. W. Bridgman (Bundy, 1988), e constitui-se essencialmente de duas bigornas opostas com forma de cone truncado (figura 3.2).

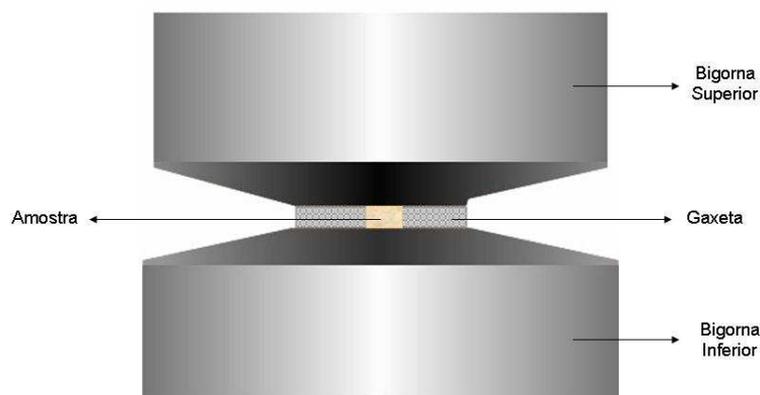


Figura 3.2: Bigornas de Bridgman.

A amostra a ser processada é confinada no interior de um disco cerâmico ou metálico, designado pelo nome genérico de gaxeta, que é deformado durante a compressão. Essa

gaxeta serve como um selo mecânico (confinando a amostra) e como meio transmissor de pressão do material comprimido.

O funcionamento das Bigornas de Bridgman, baseia-se no princípio de “suporte massivo”. Segundo este princípio, uma área pequena pode ser submetida a uma tensão maior que o limite de resistência mecânica usual do material, se houver um grande suporte de material atrás de si. Esse limite depende fortemente, no caso das bigornas, do ângulo cônico usado, podendo ser da ordem de 4 vezes o limite de resistência usual do material, para ângulos em torno de 5° . Usando esse tipo de geometria e construindo bigornas em metal-duro, pré-comprimidas pelo cintamento com anéis de aço, podem ser geradas pressões da ordem de 20 GPa.

Além do suporte massivo e da compressão produzida pelos anéis de cintamento, um fator de grande importância para produção de pressões tão elevadas é a sustentação lateral adicional fornecida às superfícies cônicas das bigornas pelo material da gaxeta ao ser deformada.

Na verdade, nesse tipo de configuração, a gaxeta é um elemento chave, que além das funções de selo mecânico e suporte, já referidas, atua como limitador da espessura e, portanto, do volume, do material a ser comprimido. Isso será determinado pelo coeficiente de atrito interno do material da gaxeta e pelo atrito entre a gaxeta e as bigornas.

O pequeno volume de processamento, associado ao baixo nível de hidrostaticidade a que é submetida a amostra, são as principais limitações para a utilização das bigornas de Bridgman. Com o objetivo de corrigir esses problemas é que foram desenvolvidas algumas das principais câmaras de alta pressão de uso generalizado atualmente.

As câmaras do tipo Girdle (figura 3.3) têm dois cones truncados dispostos uniaxialmente, de modo semelhante à configuração das bigornas de Bridgman. A alteração fundamental é a inclusão de um elemento central em forma de anel com aberturas cônicas, que possuem o mesmo ângulo dos pistões. O suporte dos pistões é obtido pelo suporte massivo, devido a sua forma cônica, mas também pelas forças de reação entre as superfícies inclinadas laterais, ativas do ponto de vista da compressão. A compressão das amostras é obtida pela distorção elástica do furo no anel devido à carga nos pistões. Se a diminuição no volume, devido ao avanço dos pistões, é maior que o aumento devido à expansão do furo, então, há uma compressão resultante do volume central.

As câmaras Belt foram bastante usadas na indústria na fabricação de c-BN (Nitreto de Boro cúbico) e diamante após seu invento pelo General Electric High Pressure Group Research, no ano de 1954. Esta câmara permite processamentos em torno de 10 GPa e 2000°C numa célula de volume maior que 10 cm^3 .

A característica principal do sistema Belt é a existência de um anel de cintamento colocado na região entre os dois pistões, que permite o processamento de um volume considerável em altas pressões. A gaxeta, feita de um material cerâmico, geralmente pirofilite,

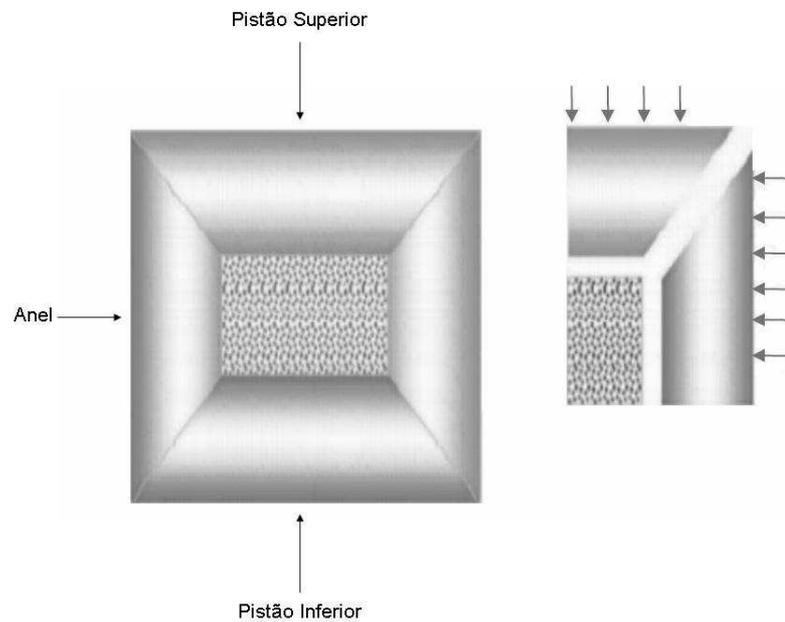


Figura 3.3: Representação esquemática do princípio de operação de uma câmara Girdle.

é usinada ou compactada a partir de pós, de uma maneira a ajustar-se entre os pistões e a parede do orifício do anel de cintamento, que possuem um perfil curvo (figura 3.4).

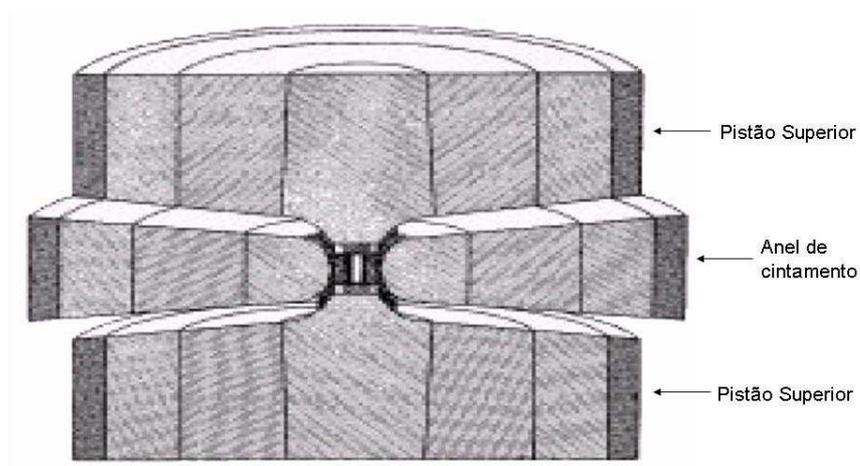


Figura 3.4: Corte esquemático da Câmara Belt.

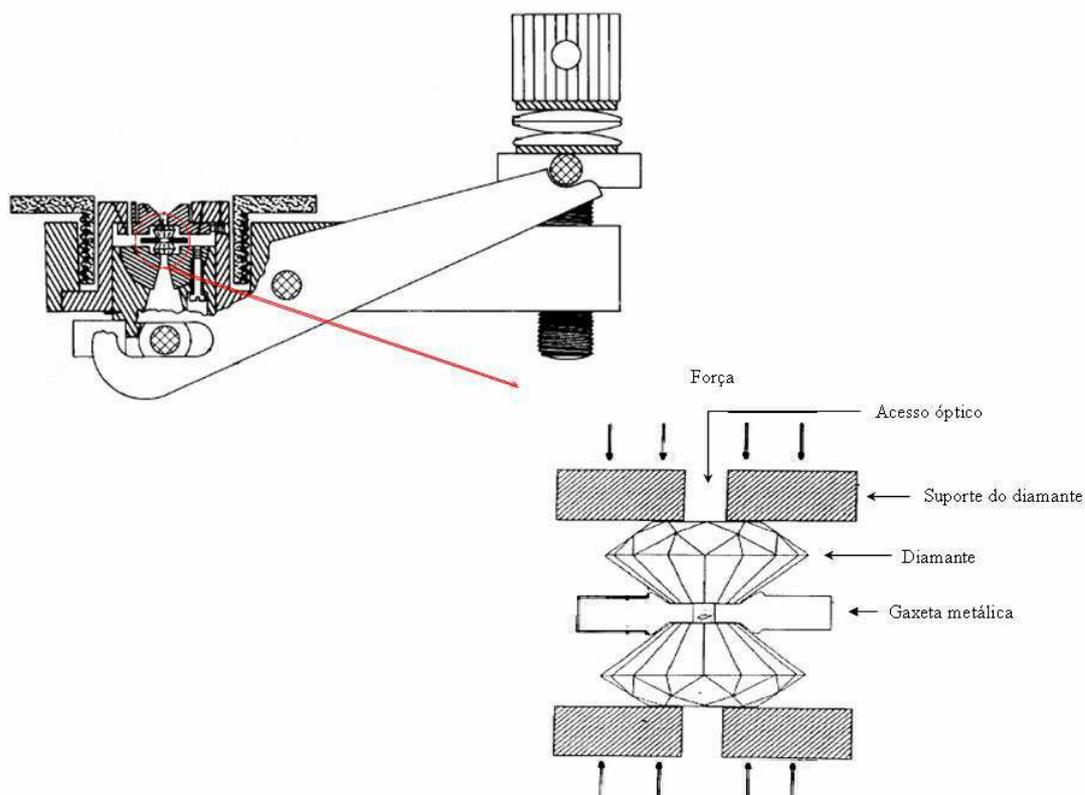


Figura 3.5: Câmara de Bigornas de Diamante - DAC (Piermarini, 2001).

Uma câmara de grande importância para estudos de ciência básica é a Câmara de Bigornas de Diamante (“Diamond Anvil Cell” - DAC) (figura 3.5). Ela utiliza bigornas feitas em diamante e permite atingir pressões acima de 40 GPa. Neste tipo de câmara, a alta pressão é gerada pela aplicação de uma força sobre uma área pequena. O diamante é usado nos pistões devido a sua alta dureza e resistência mecânica à compressão elevada, o que faz com que dificilmente se deforme pelo efeito das pressões muito altas na câmara de pressão. Além disso, o diamante é transparente a muitas radiações, incluindo radiação eletromagnética na faixa do visível e de raios X de alta energia, o que permite o uso de diversas técnicas de análise *in situ*. Apesar de ser o dispositivo que permite gerar as mais altas pressões estáticas que podem ser obtidas em laboratório, a DAC só permite o processamento de amostras extremamente pequenas ($\approx 10^{-12} \text{ m}^3$) (Villanueva, 2003).

De particular interesse para o presente trabalho são as evoluções no “design” original das bigornas de Bridgman, que redundaram nas câmaras de bigornas com perfil. Nessas câmaras, as bigornas possuem reentrâncias que permitem um aumento do volume útil de processamento e uma maior homogeneidade da pressão aplicada sobre a amostra. Na figura 3.6 são representados alguns dos principais perfis utilizados. O comportamento das mesmas sob compressão é similar, sendo fundamental para o seu desempenho as propriedades

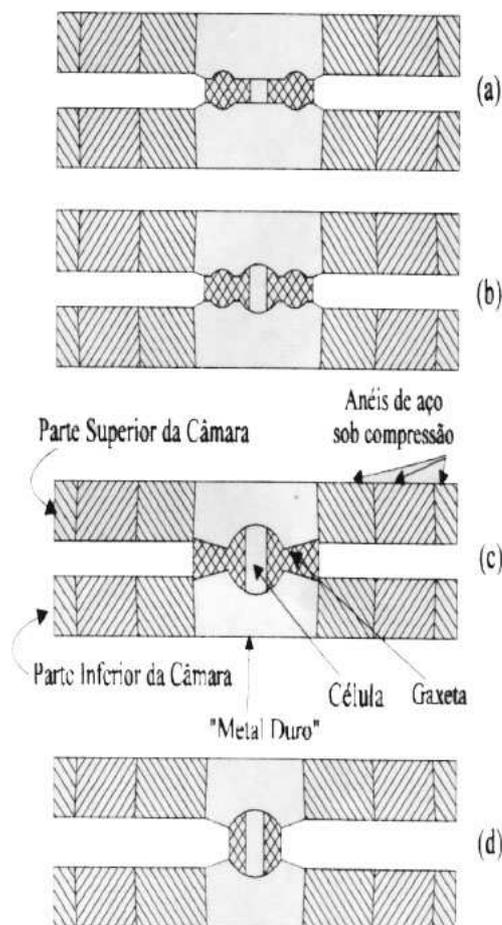


Figura 3.6: Câmaras de bigornas com perfil: a) toroidal plana; b) toroidal com calota central esférica; c) cauda de andorinha; d) Chechevitza.

do material usado para construção da gaxeta, que usualmente é feita a partir de pedra litográfica, uma rocha calcária encontrada em países do leste europeu.

Na próxima seção, serão analisadas com maiores detalhes as características de um desses tipos de câmara: a câmara de perfil toroidal. Esse foi o tipo de câmara usada no presente trabalho para realizar os processamentos em altas pressões e altas temperaturas.

3.3 Sistema experimental utilizado

No presente trabalho, foram usadas câmaras toroidais para processamento de amostras de FePO_4 a pressões de 1,5 GPa, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa e temperaturas até $\approx 300^\circ\text{C}$. Nesta seção, serão descritos detalhes do sistema experimental utilizado, não só no que diz respeito à câmara de alta pressão e à configuração da célula de reação usadas, mas também no que concerne ao sistema hidráulico de aplicação de força, ao sistema de aquecimento elétrico, e aos procedimentos de controle e calibração da pressão e temperatura de processamento.

3.3.1 Câmaras Toroidais

As Câmaras Toroidais são basicamente dois pistões construídos em metal-duro, cintadas com anéis concêntricos de aço (figura 3.7). O cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensões compressivo suficientemente alto, para que eles não atinjam seu baixo limite de ruptura à tração, mesmo sob as altas pressões de processamento. Os pistões possuem uma reentrância no centro com a forma de uma calota esférica e outra reentrância externa semitoroidal e concêntrica à primeira. Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento comparado com bigornas que empregam pistões planos. Com o uso das câmaras Toroidais, usadas no presente trabalho, pode-se atingir até ≈ 8 GPa.

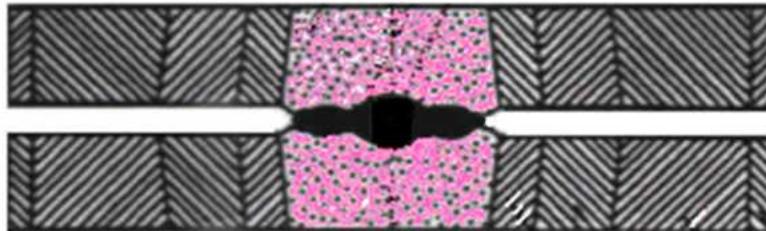


Figura 3.7: Câmara toroidal usada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.

Como representado na figura 3.8, quando as bigornas são deslocadas uma contra a outra, devido à força aplicada, uma pressão P_2 é produzida sobre o material comprimido na cavidade toroidal, enquanto a pressão perto da região central é P_1 ($P_1 > P_2$).

A pressão P_2 na região toroidal causa tensões normais e tangenciais na bigorna perto do toróide. As tensões tangenciais na região da reentrância toroidal são menores, mas com sinal oposto àquelas que atuam na parte central da bigorna, que está sujeita à pressão máxima P_1 . Em função dessas tensões, a parte central da bigorna é suportada com eficácia e esse suporte aumenta com o aumento da pressão (Villanueva, 2003).

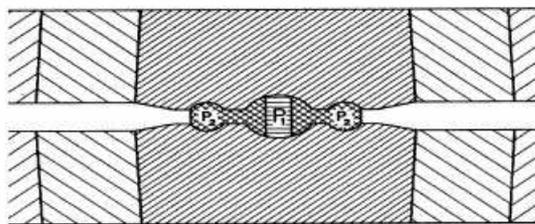


Figura 3.8: Distribuição de pressão na gaxeta durante o processo.

3.3.2 Conjunto gaxeta / célula de reação

Como já foi referido na seção 3.2, o uso de gaxetas compressíveis, que permitem movimento de bigornas, pistões cônicos e das câmaras de alta pressão, foi bem estabelecido, desde os trabalhos de P. W. Bridgman com bigornas (Bundy, 1988). Existem diferentes variáveis que permitem à gaxeta cumprir com suas funções, que são essencialmente três:

- transmissão e distribuição da força externa aplicada, o que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, ocasionado por sua simples compressão, pelo seu escoamento plástico, ou pela combinação da compressão e escoamento;
- atuação como selo mecânico, para confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam;
- fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas. Adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas a toda pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente, desde um valor máximo, na superfície em contato com o material a ser comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma, seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, não acontecendo um gradiente abrupto de tensão sobre o material das bigornas.

Quando o diâmetro da gaxeta e o gradiente de pressão são convenientemente escolhidos, os componentes da câmara podem suportar maiores concentrações de carga. Os padrões para o gradiente de pressão podem ser alterados pela escolha do material da gaxeta, ou pela mudança no perfil da sua seção transversal desde a região central até a borda exterior. A gaxeta deve ter um desenho que permita cumprir com as funções acima especificadas e operar sem absorver uma parcela significativa do trabalho mecânico que é realizado para operar o dispositivo. Qualquer absorção de energia deveria ser usada para fornecer um gradiente de pressão mais gradual desde o interior até as bordas da gaxeta, fornecendo uma componente de suporte adequada para as bigornas.

Para cumprir esse tipo de função, o material de que é feita a gaxeta deveria ser extremamente compressível ou deveria escoar com muita facilidade. Essa última condição é cumprida pelos materiais que tem baixo coeficiente de atrito interno. Por outro lado, para confinar o material no interior da câmara, o material da gaxeta não pode ser expelido ou demasiadamente extrudado pelas altas componentes laterais da tensão imposta sobre ela. Para tanto, a gaxeta não deveria ser construída com um material que apresenta baixo coeficiente de atrito interno, ou baixo coeficiente de atrito contra as componentes do

aparato de pressão, ou os dois casos. Na obtenção de um compromisso adequado, entre essas exigências de propriedades antagônicas para o material da gaxeta, reside boa parte do esforço de desenvolvimento da tecnologia de câmaras de alta pressão de bigornas.

As gaxetas usadas nas câmaras toroidais do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS, são fabricadas usando como matéria base CaCO_3 misturado com Al_2O_3 (a massa de Al_2O_3 corresponde a 5% da massa do CaCO_3). Tomando como referência o peso destes materiais, agrega-se 20% de PVA. Esse PVA é adicionado na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Depois de passar por um processo de secagem numa temperatura de 60°C , até atingir uma umidade de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, é pesada uma quantidade de material que permita compactar, numa matriz apropriada, uma gaxeta de 12 mm de altura na parte central. A pressão de compactação usada é de 140 kgf/cm^2 . Depois deste passo, as gaxetas são queimadas a 100°C durante uma hora. No interior da gaxeta é montado um conjunto de elementos especiais, que permitirá o processamento adequado do material escolhido. A configuração dessa célula de reação/processamento (figura 3.11) permite o isolamento do material do meio externo e a transmissão da pressão para a amostra. Além disso, no nosso caso, ela dará condições para aquecimento da amostra, pela passagem de corrente através de um elemento resistivo em carbono.

As formas e dimensões da configuração devem permitir uma montagem apropriada e um ajuste tal em seu encaixe no lugar adequado, que elimine movimentos de acomodação durante a aplicação de pressão. Com exceção da amostra, todos os materiais são usinados em torno mecânico.

A configuração, mostrada na figura 3.9, é formada por um cilindro oco com suas bases circulares separadas, feitos em grafite. Em contato com cada uma das bases de grafite, e na parte interna, encontram-se dois discos de pirofilita. No espaço interior, delimitado pelos discos de pirofilita e a parede interna do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco feito em nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior desse cilindro de h-BN é que é colocada a amostra a ser processada.

Devido a sua alta condutividade elétrica e térmica, o grafite participa como elemento aquecedor do material confinado no interior da configuração. O aquecimento é feito eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica alternada através do cilindro de grafite. O h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrosticidade sobre a amostra), que adicionalmente possui uma alta inércia química e boa condutividade térmica. Isto evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma até um valor limite de 9 GPa.

A pirofilita, que tem uma dureza razoável, quando queimada em 1000°C , melhora as condições de hidrosticidade e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto. Ao mesmo tempo, sua baixa condutividade térmica

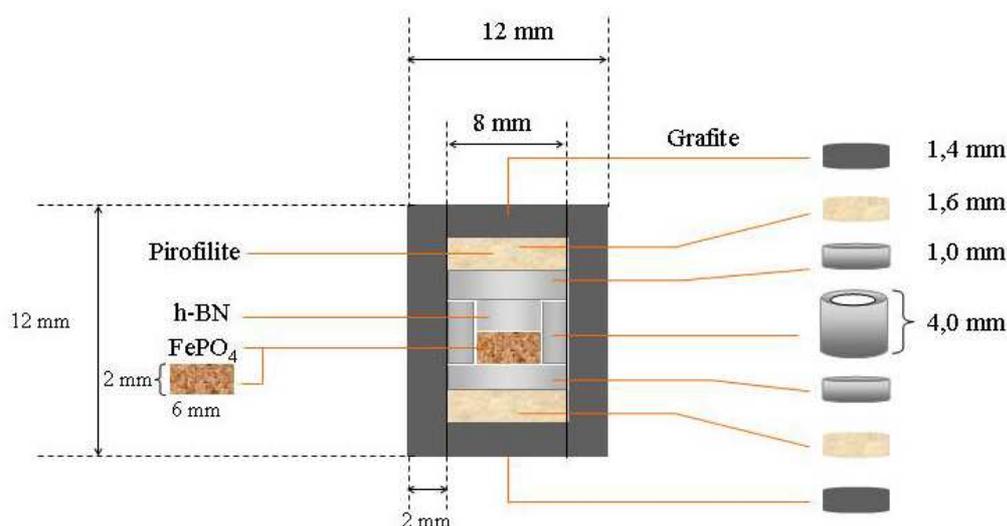


Figura 3.9: Desenho em corte da montagem da configuração de processamento.

facilita o isolamento térmico, melhorando a eficiência do aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do h-BN.

3.3.3 Prensa hidráulica e sistema de aquecimento

Para o processamento das amostras neste trabalho, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de atingir 1000 tonf. A força aplicada pela prensa, que é proporcional à pressão de óleo, é obtida a partir do sinal de um transdutor tipo LDS (Linear Displacement Sensor), acoplado ao sistema hidráulico. Por razões de segurança, a pressão de óleo também é monitorada diretamente através de um manômetro.

O sistema de acionamento da prensa permite ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, bem como manter uma força constante sobre a câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão.

O sistema de aquecimento é controlado mediante um controlador de potência tiristorizado que controla a tensão que alimenta o primário de um transformador de potência. O secundário do transformador de potência é conectado, através dos pistões da prensa, à câmara de alta pressão (figura 3.10). Os valores da voltagem e da corrente registradas no secundário do transformador de potência são medidos para cálculo da potência elétrica para o aquecimento. Esse sistema de aquecimento permite atingir temperaturas da ordem de 2000°C. Para minimizar o aquecimento dos pistões da prensa, emprega-se um sistema de refrigeração que usa um fluxo de água gelada permanente em torno dos pistões da prensa

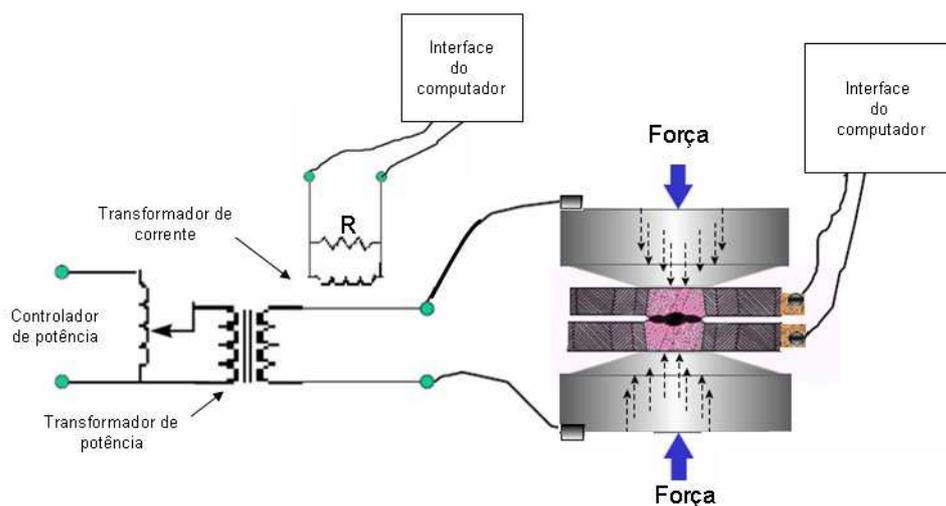


Figura 3.10: Diagrama elétrico do sistema de aquecimento.

durante o processo de aquecimento, estabilização e resfriamento da amostra.

3.3.4 Calibração de pressão e temperatura

Em função da geometria da câmara toroidal, a medida da pressão a que a amostra está submetida não pode simplesmente ser obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada. Nesses casos, a calibração de pressão é feita com materiais apropriados, que vão formar parte da configuração para o processamento.

O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase. A idéia básica da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara que possa ser usada em processamentos posteriores.

A tabela 3.1 mostra os valores de pressão de mudança de fase para alguns materiais utilizados na calibração de pressão. No presente trabalho, foram usados o bismuto e o itérbio como calibrantes de pressão. A forma da configuração na célula usada para monitorar a resistência elétrica do calibrante é mostrada na figura 3.11.

Em relação à configuração usual, a principal alteração é o seccionamento do cilindro de grafite em duas metades, que servirão como eletrodos para a medida elétrica. Sendo o calibrante um condutor, é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente, deixando dois terminais de cobre livres para contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite.

PONTOS FIXOS USADOS PARA CALIBRAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE	
ELEMENTO/COMPOSTO	PRESSÃO (GPa)
Bi I-II	$2,55 \pm 0,01$
Bi II-III	2,67
Tálio	$3,66 \pm 0,03$
Itérbio	4,0
Seleneto de Pb	$4,33 \pm 0,2$
Telureto de Pb	$5,1 \pm 0,2$
Bário	$5,5 \pm 0,1$
Bi V-VII	$7,7 \pm 0,3$

Tabela 3.1: Valores de pressão de transformação polimórfica de alguns elementos e compostos utilizados para calibração de pressão.

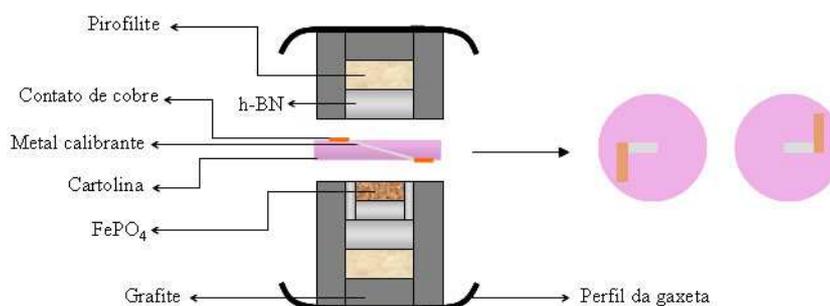


Figura 3.11: Vista da montagem para a calibração de pressão.

Usando o circuito mostrado na figura 3.12 (com a chave “S” na posição 1), é feita passar uma corrente elétrica constante gerando uma tensão V_1 , que vai variar com a mudança da resistência elétrica do calibrante. A mudança na resistência é um indicador formal das transições de fase, que ocorrerão em pressões características (figura 3.13).

Para a calibração de temperatura, foi usado um termopar tipo cromel-alumel (Nickel-Chromium Vs. Nickel-Aluminum - type K), que é inserido diametralmente no interior do conjunto gazeta-célula de reação (figura 3.14). Usando o circuito da figura 3.12, com a chave S na posição 2, aplica-se uma potência elétrica sobre a configuração.

A leitura da tensão gerada pelo termopar permite que seja estabelecida uma correlação entre potência elétrica fornecida para o aquecimento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção do termopar.

Após a obtenção de curvas de calibração de pressão e temperatura, as amostras podem ser processadas, mantendo-se o controle somente da força e da potência elétrica

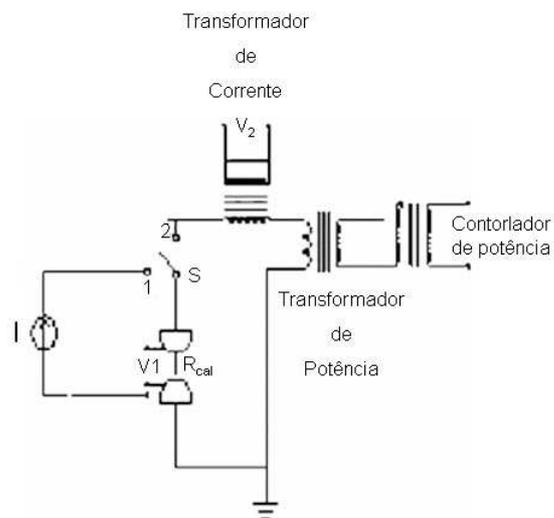


Figura 3.12: Circuito elétrico para a calibração de pressão (na posição 1) e temperatura (na posição 2).

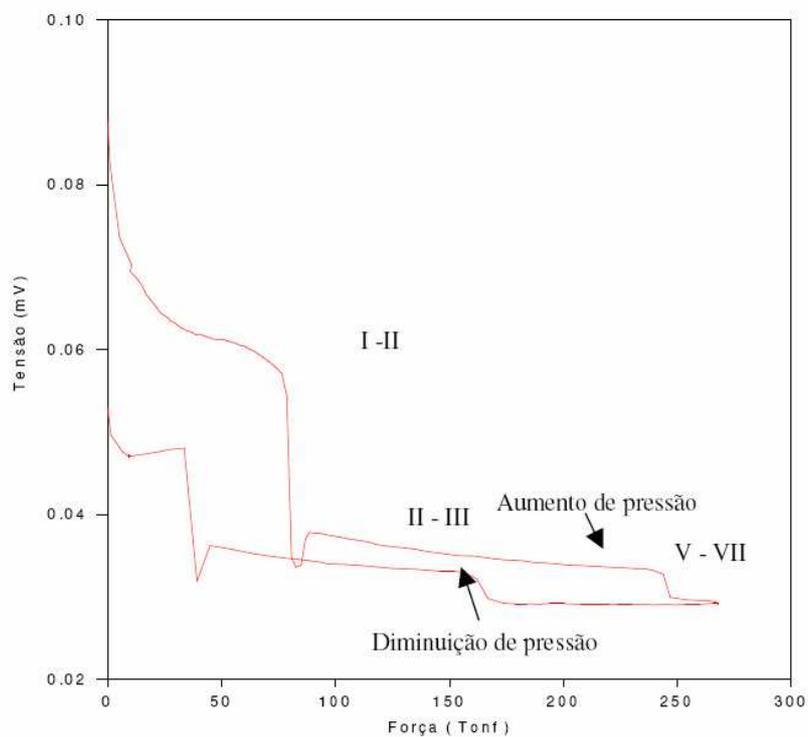


Figura 3.13: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.

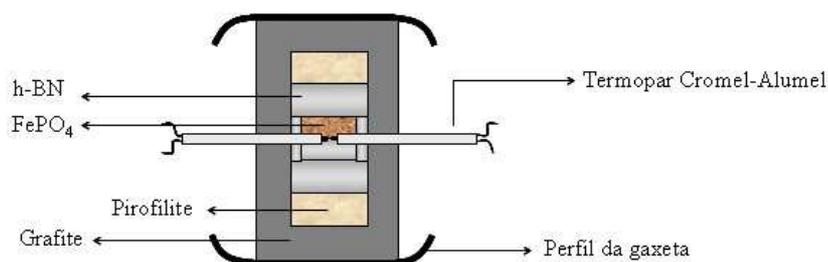


Figura 3.14: Montagem para calibração de temperatura.

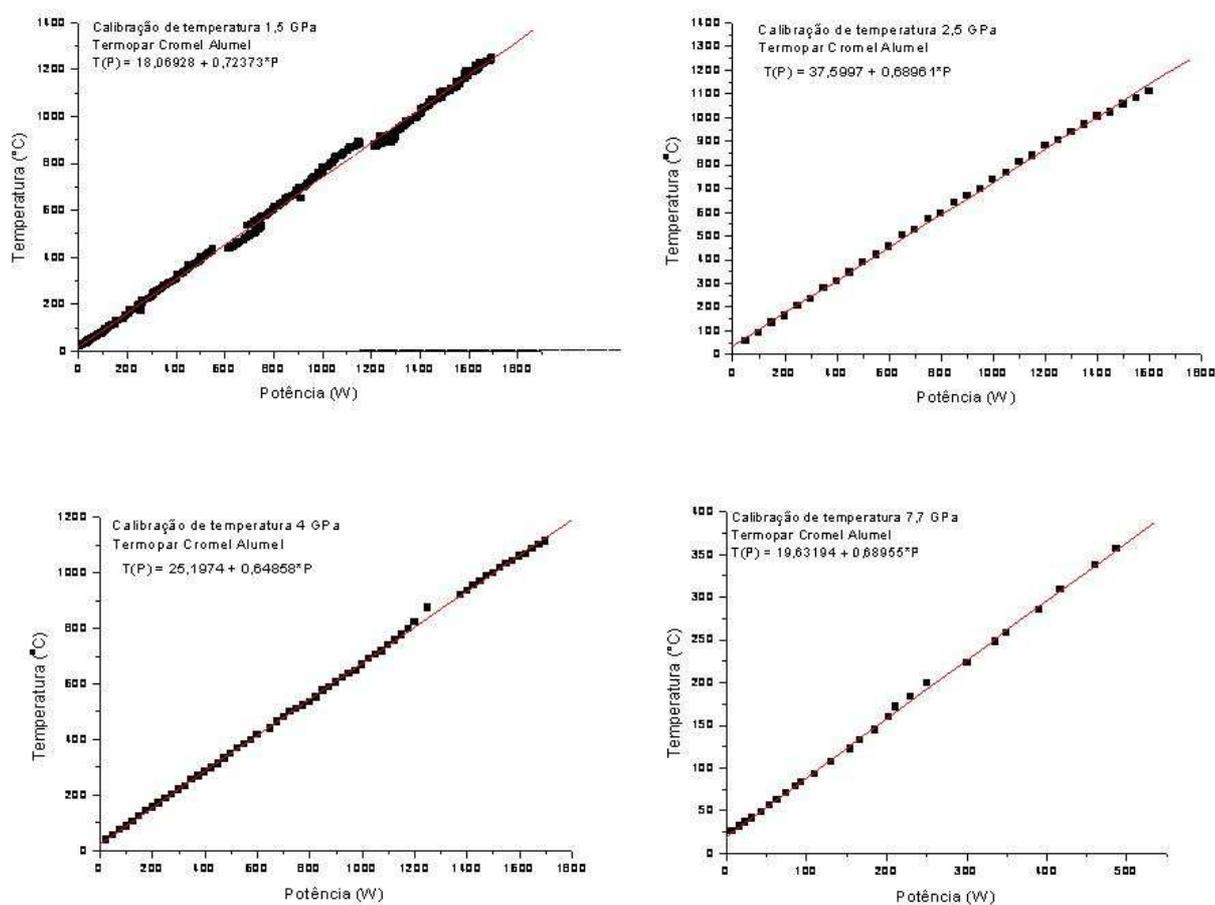


Figura 3.15: Curvas de calibração entre potência e temperatura.

aplicadas. Isso simplifica enormemente a montagem experimental e o controle do processamento. A figura 3.15 representa as curvas de calibração de temperatura que foram usadas neste trabalho.

Em geral, é recomendável realizar calibrações de pressão e temperatura para cada partida de gaxetas fabricadas. Isso vai garantir que os processamentos sejam feitos com confiabilidade.

3.4 Técnicas de análise

Neste trabalho, amostras de FePO_4 foram processadas em alta pressão e alta temperatura e caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman, difração de raios X por dispersão angular, difração de raios X com luz síncrotron e espectroscopia Mössbauer.

Nesta seção, serão descritas as principais características dos equipamentos usados e os procedimentos de medida empregados.

3.4.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de infravermelho por transmissão *in situ* em alta pressão da amostra de FePO_4 disperso em KBr foram obtidos com uma DAC e um espectrômetro Bomem FTIR model MB 100, numa faixa espectral de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Para melhorar a razão sinal-ruído cada espectro foi feito com 512 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas misturando-se uma certa quantidade de FePO_4 da amostra com KBr (brometo de potássio). Essa mistura é triturada e prensada a fim de se formar uma pastilha translúcida, de $\approx 1 \text{ mm}$. O brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais esperadas são da amostra a ser estudada, no caso, do FePO_4 .

Para medida em condições ambientes, uma pastilha prensada a 35 Kg/cm^2 foi preparada com uma mistura com concentração de 3 % de FePO_4 de alta pureza disperso em KBr (previamente secado numa estufa à 120°C por 3 horas) e para medidas em alta pressão na DAC, foi usada uma mistura com concentração de 40% de FePO_4 .

3.4.2 Difração de raios X por dispersão angular

Os padrões de difração de raios X foram obtidos no Institut Charles Gherhardt - Université Montpellier II, usando uma geometria de transmissão tipo Debye. A detecção foi feita usando uma placa fosforescente com leitura fotoestimulada, numa “image plate” colocada a 143,69 mm da amostra que era carregada em um capilar de sílica. Foi usado um feixe produzido em um tubo de raios X tipo microfoco com alvo de molibdênio, filtrado por lâminas de Zr e colimado em um diâmetro de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ por um capilar. Os tempos de exposição foram entre 17 h e 67 h. Os difratogramas, com a dependência em 2θ da intensidade de raios X difratados, foram obtidos pela integração dos padrões registrados nas “image plates” (figuras 3.16 e 3.17).

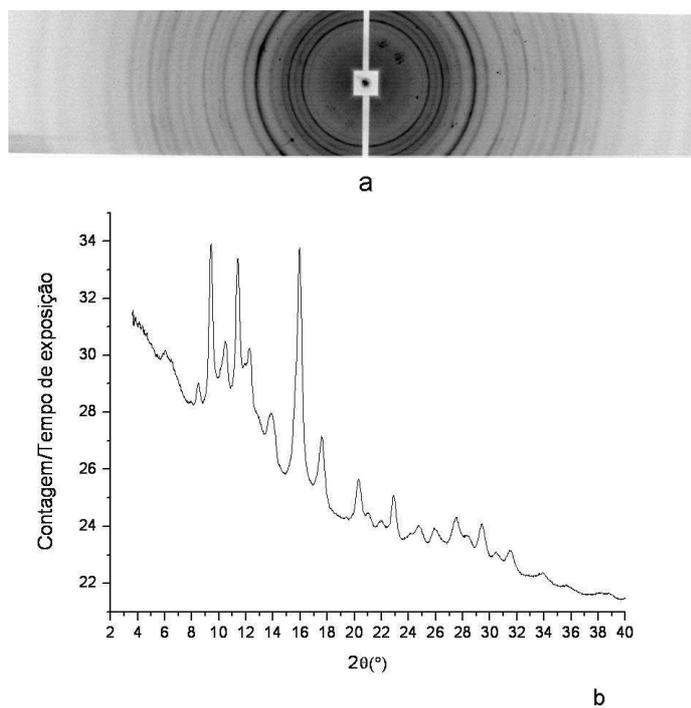


Figura 3.16: Na figura **a** está o padrão XRD feito em laboratório da amostra processada em 4 GPa/300°C/2 h registrado numa “image plate” e na figura **b** está o difratograma obtido pela integração desse padrão.

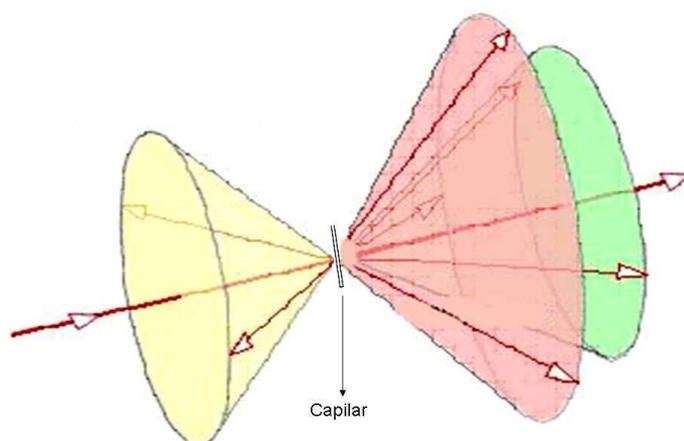


Figura 3.17: Cone de difração.

3.4.3 Difração de raios X com luz síncrotron

Medidas utilizando fonte síncrotron foram feitas na linha D12A - XRD-1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP com $\lambda = 1,7974 \text{ \AA}$ e as amostras em

pó ficavam confinadas em capilares de borossilicato de 0,3 mm de diâmetro. Esses capilares de vidro giravam em torno do seu próprio eixo para tentar minimizar os efeitos de orientação preferencial (ver figura 3.19).

Nos resultados, a diferença nos comprimentos de onda usados deve ser levada em conta na comparação dos difratogramas, que são expressos, como normalmente é feito na literatura, em termos dos respectivos 2θ . Para facilitar a compreensão, no texto também serão indicadas as posições dos picos em termos de $S = \frac{2\sin\theta}{\lambda} (\text{\AA}^{-1})$.

A linha XRD-1 do LNLS é equipada com dois difratômetros: um difratômetro Huber de círculos (θ , 2θ e φ) e um difratômetro de dois círculos cujos eixos θ e 2θ localizam-se dentro de uma câmara em que se pode fazer vácuo. O segundo tem preso ao seu eixo 2θ uma mesa rotativa que permite a instalação de acessórios tais como detectores, fendas, caminhos de vácuo, mesas transladoras, etc (LNLS, 2008).

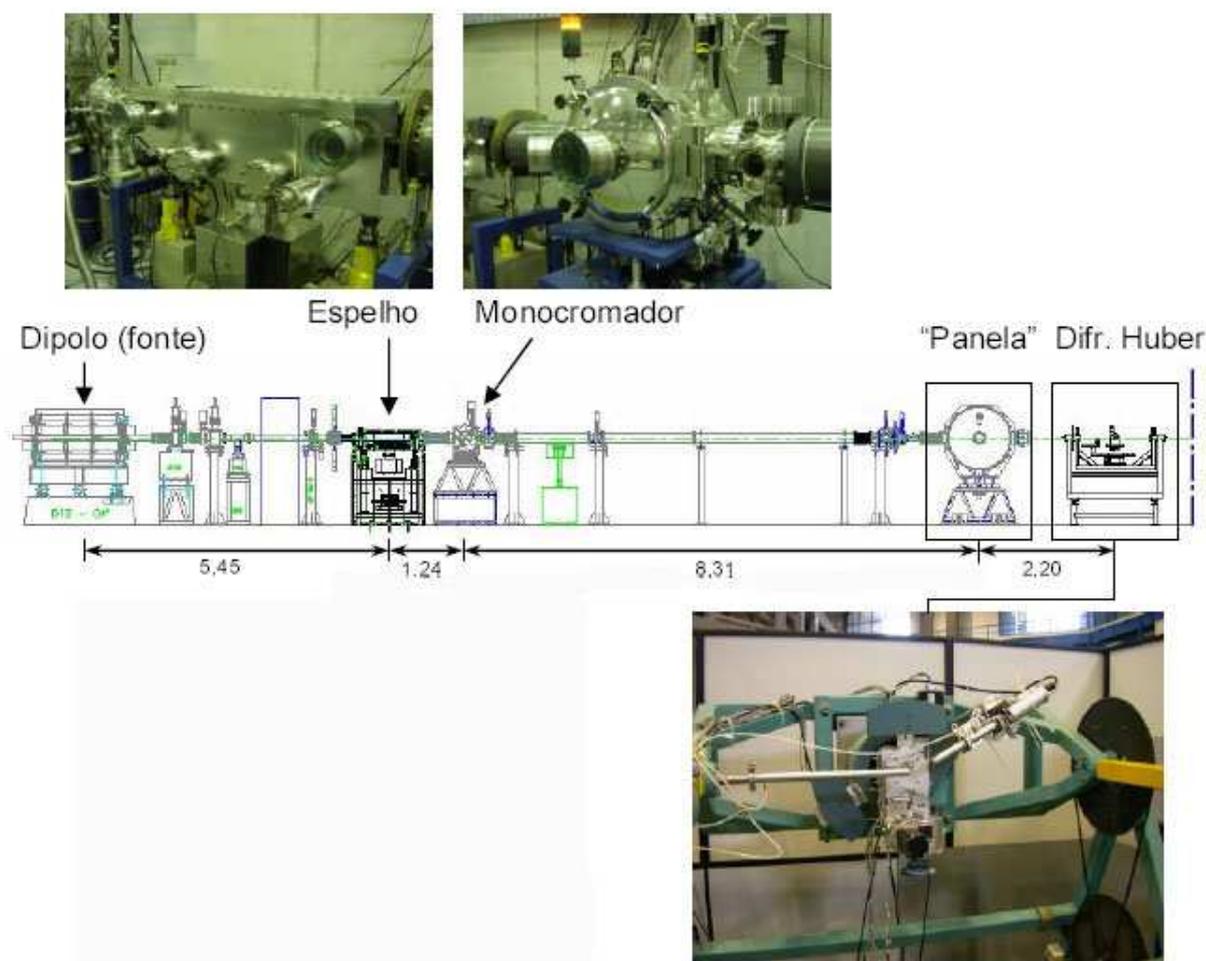


Figura 3.18: Representação esquemática simplificada da linha XRD-1 com seus dois difratômetros (LNLS, 2008).

Essencialmente a óptica da linha é composta de um espelho para a faixa de raios X que permite focalização vertical do feixe e um monocromador de dois cristais de Si com focalização sagital na direção horizontal. Sendo uma linha destinada a experimentos de difração de raios X de alta resolução, operando na faixa espectral entre 3 keV e 15 keV, ela permite a realização de experimentos na modalidades que incluem: difração de pó, difração em incidência rasante (GID), difração múltipla, topografia, tomografia e até mesmo espectroscopia de raios X em vácuo. Soma-se a isso a opção de experimentos de difração de pó em altas temperaturas (LNLS, 2008).

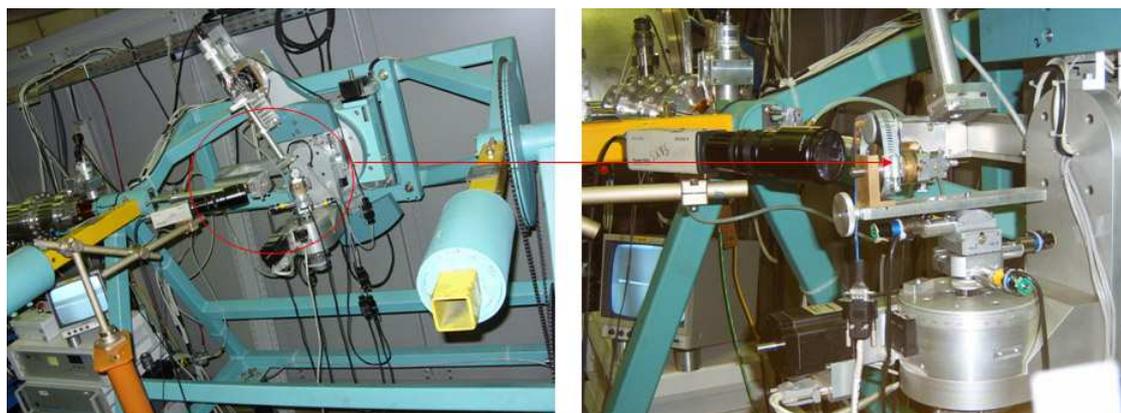


Figura 3.19: Difratômetro Huber com a configuração de medida que utilizamos neste trabalho. A seta indica o posicionamento do capilar.

A figura 3.18 mostra o diagrama esquemático da linha XRD-1 juntamente com as fotos dos dois difratômetros da linha (LNLS, 2008).

O difratômetro Huber de três círculos (θ , 2θ e φ) possui três eixos de giro os quais podem ser varridos para aquisição de difratogramas. Esses eixos correspondem aos movimentos em θ (ângulo da amostra no plano de difração), 2θ (ângulo do detetor no plano de difração) e φ (ângulo da amostra em torno da normal da cabeça goniométrica). Está montado sobre uma mesa giratória com eixo de rotação coincidente com o caminho do feixe de luz. Isso permite que o plano de difração possa ser girado, mudando assim a polarização do feixe incidente em relação à amostra (ver figura 3.19). Esse difratômetro é usado principalmente em experimentos de difração de pó / policristais e difração múltipla em monocristais em condições ambientes (LNLS, 2008).

3.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método de análise não destrutivo, no qual faz-se incidir um feixe de luz monocromática de um laser sobre a amostra. Uma fração muito pequena dessa luz sofre um espalhamento com mudança na sua frequência (espalhamento inelástico). O

conjunto dessas frequências modificadas, normalmente chamadas deslocamentos Raman, vem a ser o que se chama Espectro Raman.

Em sólidos cristalinos, os deslocamentos Raman estarão tipicamente correlacionados aos modos normais de vibração, o que faz com que o espectro Raman possa ser usado para caracterizar uma dada estrutura cristalina. Nem todos os modos de vibração serão Raman ativos. As regras de seleção, que definem os mesmos, são definidas a partir das propriedades de simetria das funções de onda dos diferentes estados vibracionais.

A espectroscopia Raman pode também ser usada para distinguir níveis de tensões internas, a partir da análise do deslocamento dos picos, em relação ao observado para o material não tensionado. Em espectrômetros de alta sensibilidade, é possível acoplar um microscópio óptico, com a finalidade de analisar regiões muito pequenas (da ordem de $1\ \mu\text{m}$) da superfície de um material.

Neste trabalho, os espectros Raman feitos no LCVN-Université Montpellier II foram obtidos com o uso de um sistema com monocromador triplo (Jobin-Yvon T64000) equipado com um microscópio Olympus e um detetor tipo CCD refrigerado por nitrogênio líquido, que usa um laser de argônio (linha de excitação de $514,532\ \text{nm}$) com potência de $150\ \text{mW}$. Foi usada uma objetiva de $50\times$ para investigar regiões da amostra com um diâmetro de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$ e uma faixa de leitura entre $18\ \text{cm}^{-1}$ e $1500\ \text{cm}^{-1}$.

Também foram obtidos espectros Raman em uma microsonda Raman, construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, baseada em um microscópio OLYMPUS BH-2, com óptica corrigida para o infinito (figura 3.20). Como fonte de excitação foi usada a linha $632,8\ \text{nm}$ de um laser de He-Ne de $10\ \text{mW}$. O feixe laser é inserido alinhadamente na coluna óptica do microscópio com o uso de espelhos ajustáveis e um separador de feixe (“beam-splitter”) holográfico. Isso permite que os espectros de uma pequena região da amostra sejam adquiridos em uma geometria de retro-espalhamento usando a objetiva do microscópio. A luz espalhada pela amostra é coletada pela objetiva e filtrada por filtros tipo “super-notch”, adaptados na coluna do microscópio, que permitem uma atenuação extremamente forte e seletiva da linha de excitação. A composição espectral dessa luz filtrada é, então, analisada, usando um monocromador Jobin-Yvon HR320, que possui acoplado na sua saída um detetor tipo CCD de 1024 canais (EG&G Princeton Applied Research), refrigerado a nitrogênio líquido. A calibração do instrumento é realizada usando uma lâmpada espectroscópica de Ne.

3.4.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante que consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado em movimento oscilatório longitudinal, visando modular esta energia através do Efeito Doppler, e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico

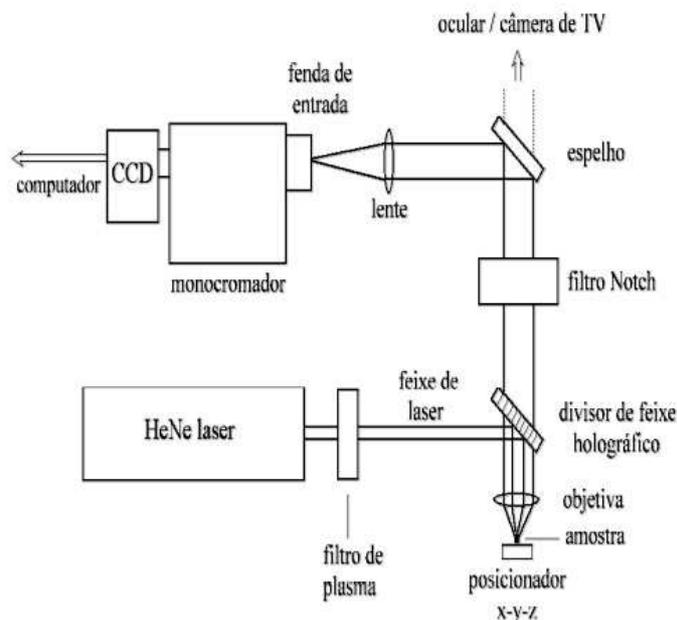


Figura 3.20: Esquema do equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS (Perottoni & Jornada, 2004).

incorporado em uma matriz sólida, sem perda de energia causada pelo recuo dos núcleos. O nuclídeo mais favorável para a observação do efeito Mössbauer é o ^{57}Fe que é um constituinte natural de vários compostos (Hans, 1962, Almeida, 2006). Como nas demais técnicas espectroscópicas, para facilitar a análise dos resultados sem se ater às demandas teóricas destas técnicas, esse estudo foi feito comparando-se os espectros obtidos, com espectros de materiais já conhecidos (ver seção 2.3). Dentre os parâmetros que podem ser obtidos, os mais importantes são:

- **Campo hiperfino** ($B_{h,f}$): grandeza relacionada com o momento magnético do átomo de ferro no material estudado.
- **A área espectral** (AR): obtida a partir das áreas relativas dos diferentes subespectros, podendo ser obtida as frações relativas dos diferentes compostos de uma amostra.
- **Deslocamento isomérico** (δ): determinado pela valência ou estado de oxidação do átomo.
- **Desdobramento quadrupolar** (Δ): relacionado com a simetria local, sendo nulo no caso de simetria cúbica.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão, à temperatura ambiente, usando-se o isótopo ^{57}Fe como fonte de raios gama. Os espectros foram obtidos no Institut Charles Gherhardt - Université Montpellier II.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Caracterização do pó de partida

O pó de FePO_4 utilizado nesse trabalho foi sintetizado no Institut Charles Gherhardt - Université Montpellier II. O produto de partida era FePO_4 , $n\text{H}_2\text{O}$ comercial (Riedel de Haen; pureza: 99,5%). Usando um cadinho de Al (pois há risco de reação com Pt), ele foi aquecido à 1400°C por 24 horas e depois foi resfriado lentamente. Assim, produziu-se um pó escuro correspondente, segundo medidas de difração de raios X, a vários graus de oxidação. Esse pó foi submetido a reoxidação por tratamento à 690°C durante um mês e, então, obteve-se um pó amarelo puro, identificado como sendo FePO_4 na fase berlinita [Olivier Cambon - Comunicação Pessoal].

Esse pó de partida foi caracterizado, nesse trabalho, por difração de raios X (XRD), tanto em laboratório, usando radiação produzida em tubo de Mo, como usando radiação síncrotron.

Os padrões de XRD obtidos foram ajustados usando o programa FullProf (<http://www.ill.fr/sites/fullprof/php/tutorials.html>). No ajuste do padrão XRD obtido com o uso de radiação síncrotron ($\lambda = 1,7974 \text{ \AA}$) verificou-se que, além do FePO_4 tipo berlinita (grupo espacial trigonal $P3_121$, N° 152), existe no pó de partida uma pequena fração de uma segunda fase (pequenos picos em torno de $35,06^\circ$, $35,47^\circ$ e $36,29^\circ$) (ver figura 4.1 e tabela A.1 no apêndice A).

Na medida feita em laboratório usando tubo de raios X com alvo de molibdênio ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$ e $\lambda_{K\beta} = 0,63230 \text{ \AA}$) um pico que não corresponde à fase tipo berlinita do FePO_4 é encontrado em $13,8^\circ$ (ver figura 4.2). Como pode ser visto na figura 4.2, durante o ajuste foram definidas duas fases, apesar de estar sendo suposto que existe apenas uma. Isso é necessário, porque, no arranjo experimental usado, a radiação $K\beta$ é apenas parcialmente filtrada. Dessa forma a segunda fase é uma fase artificial, cujos parâmetros de

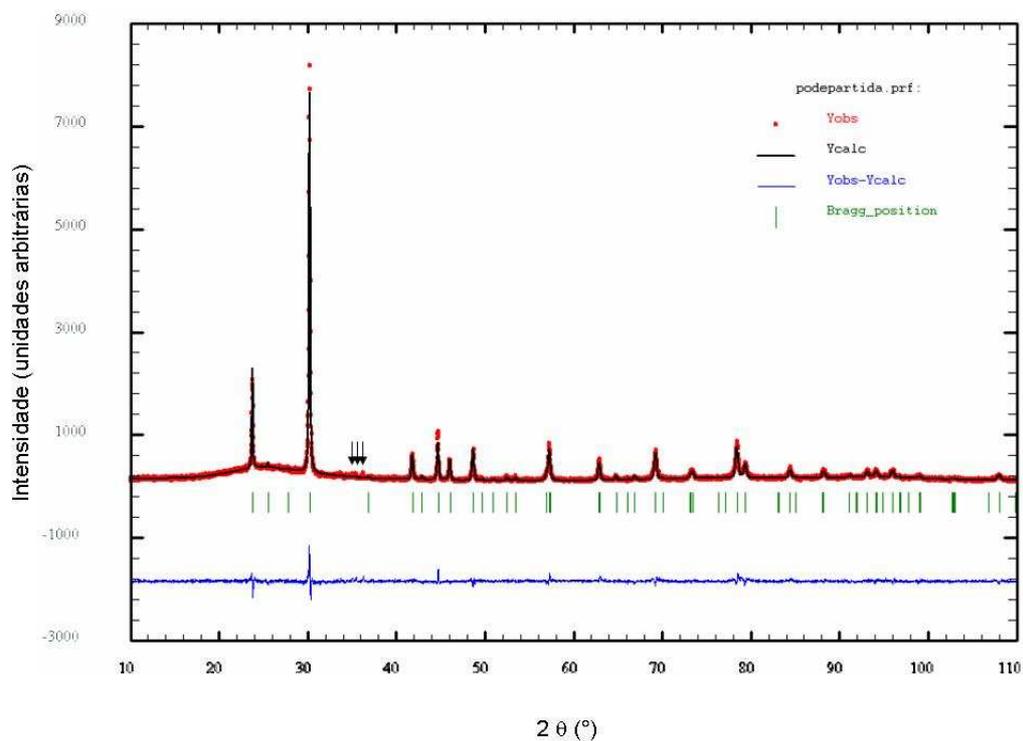


Figura 4.1: Refinamento via FullProf para o pó de partida do FePO_4 da medida feita com radiação síncrotron.

rede são calculados a partir daqueles da primeira fase, levando em conta a razão $\lambda_{K\alpha}/\lambda_{K\beta} = 1,124039$ para o Mo. É um artifício para conseguir descrever os picos adicionais que surgem associados à radiação $K\beta$.

Dados experimentais			
Átomo	x	y	z
Fe	0.4583(3)	0.0	1/3
P	0.4577(6)	0.0	5/6
O(1)	0.419(2)	0.318(1)	0.3963(4)
O(2)	0.413(2)	0.264(1)	0.8749(5)

Tabela 4.1: Coordenadas a 300 K dos diferentes átomos presentes na célula unitária do FePO_4 tipo berlinita (Mittal et al., 2002).

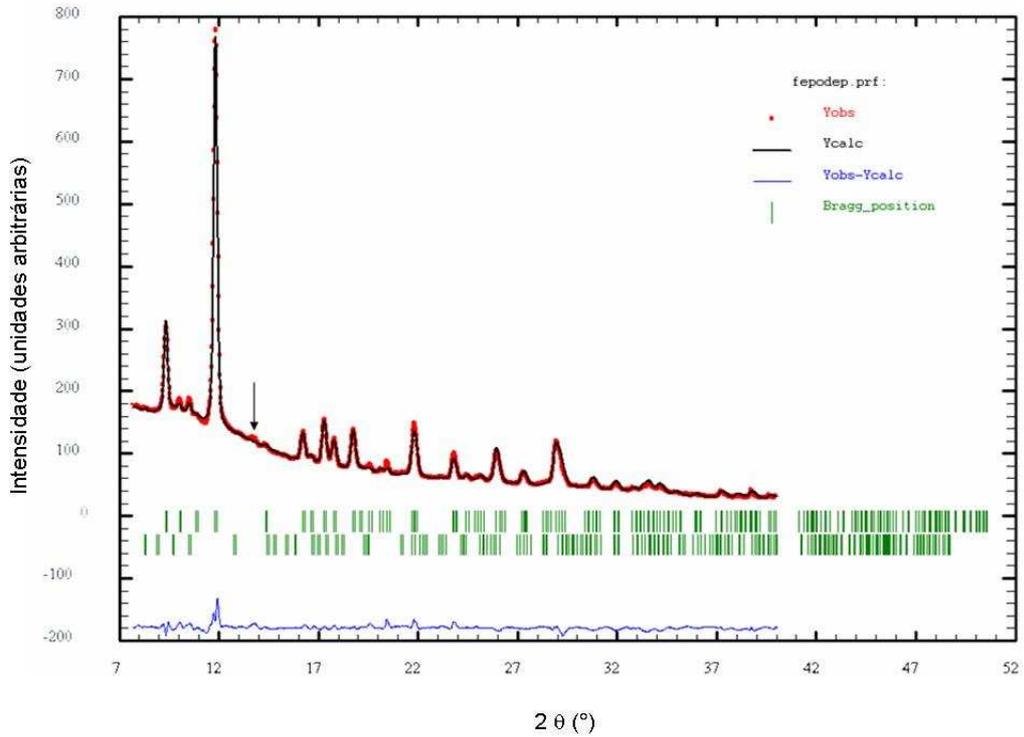


Figura 4.2: Refinamento via FullProf para o pó de partida do FePO_4 da medida feita em laboratório com tubo de Mo.

Nos ajustes via FullProf foram consideradas as coordenadas atômicas referidas por Mittal et al., 2002 (tabela 4.1). Os parâmetros de rede obtidos no ajuste ($R_B^* = 8,58\%$) do padrão XRD obtido com radiação síncrotron foram $a = 5,035 \text{ \AA}$ e $c = 11,242 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede obtidos no ajuste ($R_B = 9,92\%$) do padrão XRD obtido em laboratório foram $a = 5,033 \text{ \AA}$ e $c = 11,239 \text{ \AA}$. Os valores encontrados são coerentes com os valores referidos por Ng & Calvo, 1975 ($a = 5,036 \text{ \AA}$ e $c = 11,255 \text{ \AA}$) e Mittal et al., 2002 ($a = 5,039 \text{ \AA}$ e $c = 11,412 \text{ \AA}$). O menor valor do parâmetro c obtido para nossa amostra é, provavelmente, consequência de sua alta pureza, em particular da eliminação de água que foi conseguida pela rota de preparação empregada.

O pó de partida também foi caracterizado por FTIR. O espectro de transmissão (figura 4.3) indica que a amostra não contém água na sua estrutura, pois não é observado nenhum indício da presença da banda de estiramento O-H que ocorreria na região próxima

$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{cal})|}{\sum I_K(\text{obs})} \quad (4.1)$$

Onde R_B é o fator de Bragg, I_K é a intensidade da K -ésima reflexão de Bragg, $I_K(\text{obs})$ é a intensidade observada e $I_K(\text{cal})$ é a intensidade calculada (Young, 1993).

a 3400 cm^{-1} . Análises por DSC (Differential Scanning Calorimetry), feitas até 500°C , desse pó também não mostraram nenhuma indicação da presença de água.

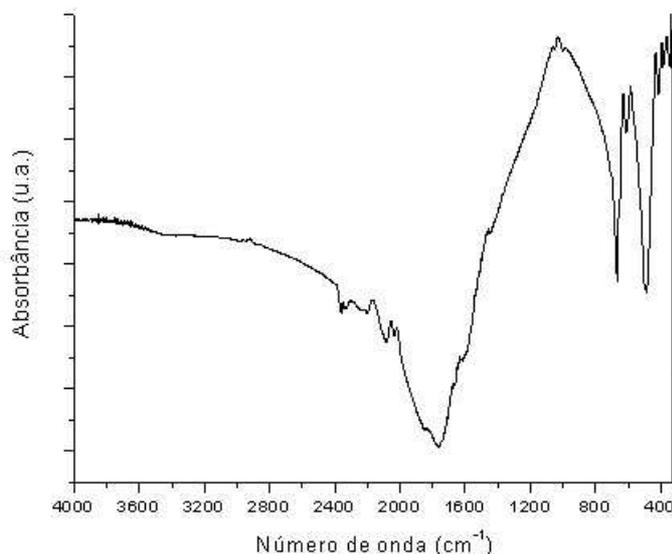


Figura 4.3: Espectro de infravermelho de FePO_4 disperso em KBr numa concentração de 3% em condições ambientes.

Alptekin et al. (1999) e Dompablo et al. (2006) mostraram um resultado semelhante para a medida de FTIR de transmissão até aproximadamente 650 cm^{-1} (ver figuras 2.19 e 2.17), mas o espectro que obtivemos possui adicionalmente uma banda muito larga em torno de 1000 cm^{-1} . Nosso espectro é particularmente semelhante ao apresentado por Dompablo et al. (2006) para amostras aquecidas a pressão ambiente ou processadas em baixa pressão ($1,2\text{ GPa}$ /temperatura ambiente/1 hora), que foram interpretados por esses autores como parcialmente amorfizadas. No trabalho de Ray et al. (1999) sobre fosfato de ferro vítreo (ver figura 2.18) uma banda larga em torno de 1000 cm^{-1} também foi encontrada.

4.2 Medidas de FTIR *in situ*

Os resultados do estudo por FTIR *in situ* do FePO_4 sob pressão estão na figura 4.4. Nossos espectros em alta pressão são semelhantes ao apresentado por Dompablo et al. (2006) para uma amostra processada em alta pressão (6 GPa /temperatura ambiente/1 hora), que eles indicam como associada a uma fase cristalina tipo-*Cmcm* (ver figura 2.17). Essa similaridade fica ainda mais clara nos espectros tomados durante a descompressão abaixo de $5,6\text{ GPa}$ (ver figura 4.5), quando as bandas em torno de 950 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} ficam mais bem

definidas. O ruído em torno de 2100 cm^{-1} está associado ao espalhamento pelos diamantes da DAC.

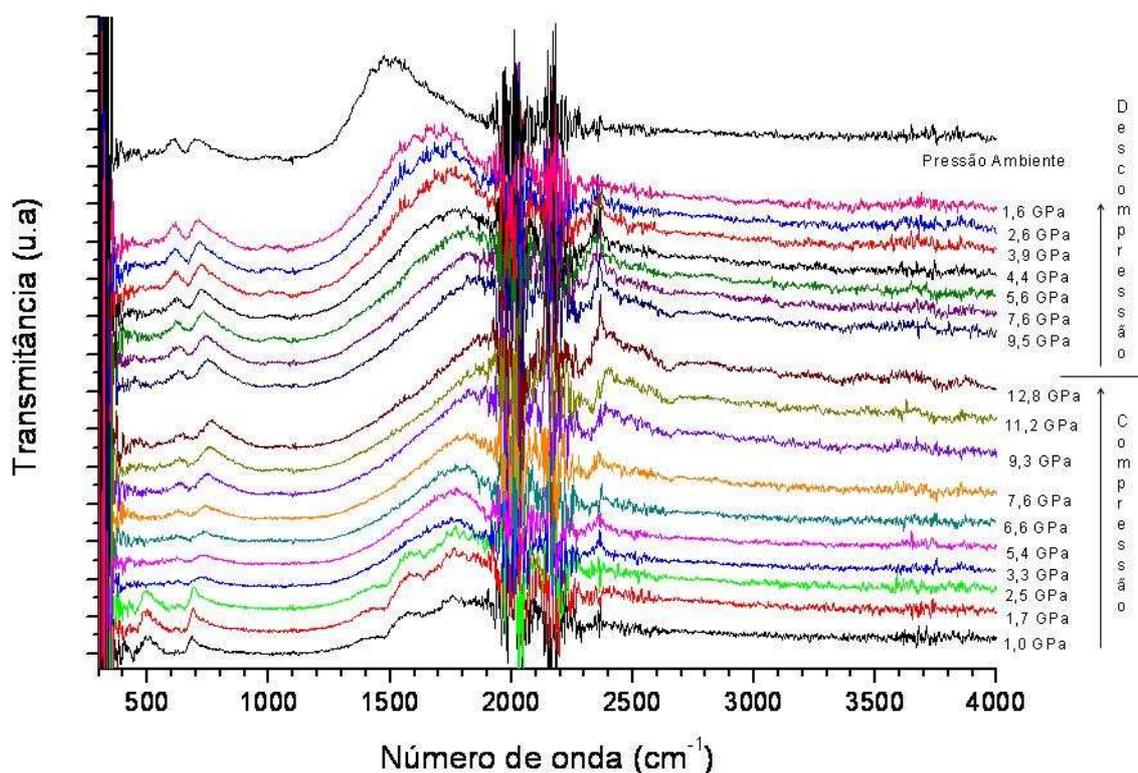


Figura 4.4: Espectros de infravermelho de FePO_4 disperso em KBr numa concentração de 40% na câmara de bigornas de diamantes.

Nos nossos resultados de FTIR *in situ* a transição para a fase de alta pressão fica mais evidente em 3,3 GPa e não em 2,5 GPa, como é observado em medidas *in situ* de XRD e Raman encontradas na literatura (ver seção 2.3).

A diferença observada na pressão de transição talvez esteja associada ao meio transmissor de pressão usado. Nas medidas de FTIR, usamos como meio transmissor de pressão o KBr, enquanto que nos processos *in situ* estudados na literatura foram usados, por exemplo, argônio (XRD por Pasternak et al. 1997) e metanol:etanol (4:1) (Raman por Pasternak et al. 1997) que garantem um maior grau de hidrostaticidade. Apesar dessa diferença, quando a pressão é aliviada vemos que, assim como nos estudos em XRD e Raman, o processo é irreversível.

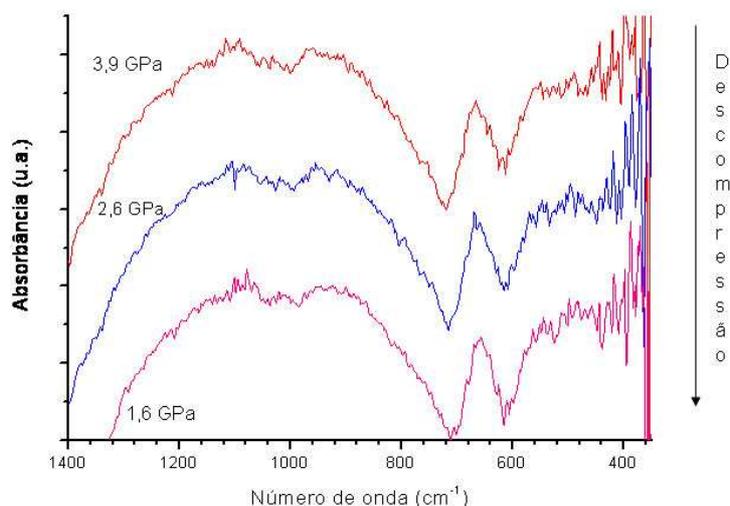


Figura 4.5: Espectros de infravermelho de FePO_4 disperso em KBr numa concentração de 40% na câmara de bigornas de diamantes em 1,6 GPa, 2,6 GPa e 3,9 GPa durante a decompressão.

4.3 Análise de amostras previamente processadas em altas pressões

Como foi citado na seção 3.3, foram usadas câmaras toroidais para processamento de amostras de FePO_4 a pressões de 1,5 GPa, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa e temperaturas até 300°C.

As amostras processadas em 1,5 GPa, 2,5 GPa e 4 GPa com temperatura apresentavam, a olho nu, coloração acinzentada na superfície externa e coloração amarelada na região interna. Nos processamentos sem temperatura, as amostras tinham coloração amarelada tanto na superfície externa quanto na região interna. As amostras processadas à 7,7 GPa tinham coloração marrom escuro tanto na superfície como no interior. Observada ao microscópio óptico, a aparência das amostras processadas em 7,7 GPa era de um “mármore” com regiões amarelas e regiões pretas. Para as medidas de difração de raios X foram moídos pedaços de amostras constituídos majoritariamente das regiões mais internas. O pó foi carregado em capilares de vidro de borossilicato ou de sílica de 0,3 mm de diâmetro. As medidas Raman das amostras processadas em 1,5 GPa, 2,5 GPa e 4 GPa foram feitas nas regiões de coloração amarelada da parte central expostas em superfícies de fratura. Nas amostras processadas em 7,7 GPa foram analisadas tanto as superfícies de fratura como as superfícies externas da amostra, sendo que a superfície externa foi lixada para remover impurezas.

4.3.1 Medidas XRD das amostras processadas à 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa

Nas medidas feitas em laboratório, vemos que em 2,5 GPa (figura 4.6), mesmo em temperatura ambiente, começamos a obter a fase *Cmcm*, pois temos a formação do pico 111 e 112 da fase *Cmcm* em $11,4^\circ$ ($S^{-1} = 3,58 \text{ \AA}^\dagger$) e $15,9^\circ$ ($S^{-1} = 2,57 \text{ \AA}$), respectivamente. Os demais picos dessa fase começam a ficar mais bem definidos para as amostras processadas a 150°C e 300°C , confirmando que a transformação para a fase *Cmcm* é irreversível nessas condições.

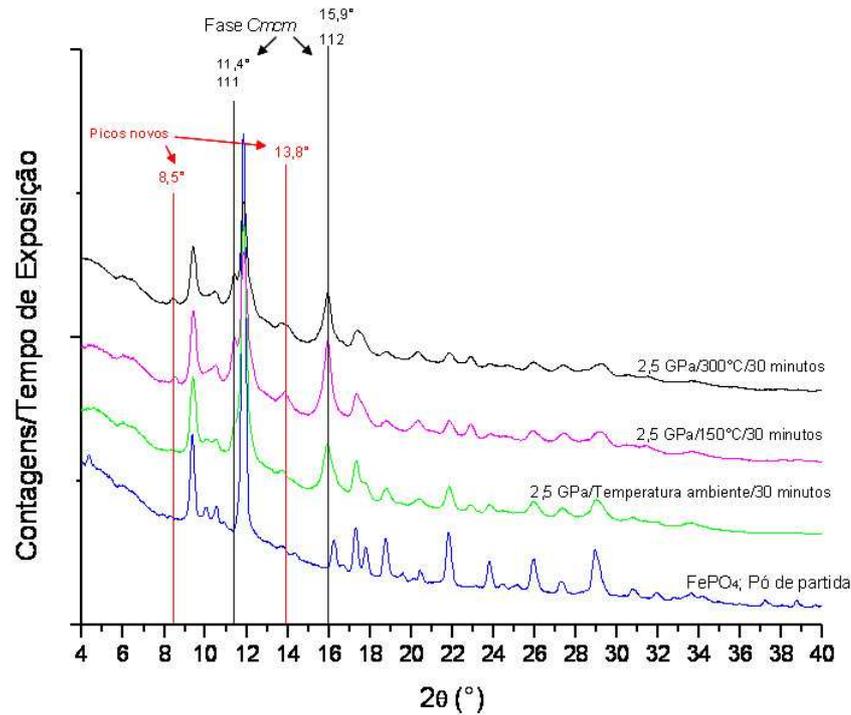


Figura 4.6: Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO_4 processadas em 2,5 GPa. Os difratogramas estão normalizados pelo tempo de exposição de cada amostra. Os picos associados à fase *Cmcm* são identificados com linhas pretas e os picos da fase desconhecida são identificados com linhas vermelhas.

O pico na região de $13,8^\circ$ ($S^{-1} = 2,96 \text{ \AA}$), que não pode ser associado à fase *Cmcm*, parece já estar presente no pó de partida, e é observado em todas as amostras processadas em 2,5 GPa, tornando-se mais definido e, eventualmente, alargando-se com o aumento da temperatura. Além disso, nas amostras processadas em 2,5 GPa/150°C/30 min e 2,5

†

$$S = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} (\text{\AA}^{-1}). \quad (4.2)$$

GPa/300°C/30 min aparece um novo pico em 8,5° ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) que também não é explicado pela fase *Cmcm* (figura 4.6).

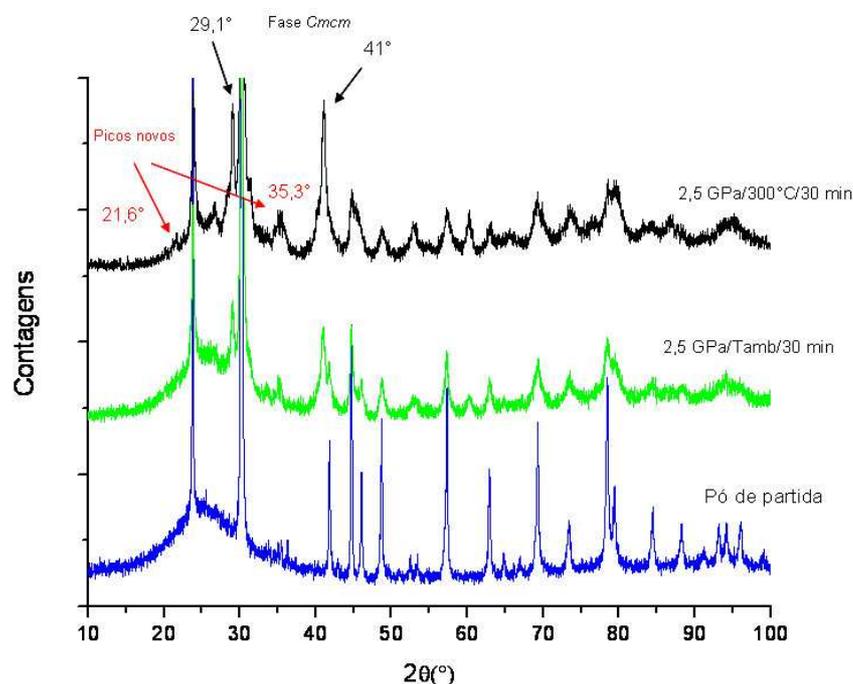


Figura 4.7: Difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 2,5 GPa obtidos com radiação síncrotron, com tempo de contagem de 1 segundo por ponto, na faixa de 10° - 110° e passo angular de $0,02^\circ$ em 2θ (ver tabelas A.1 e A.2).

Na figura 4.7 estão os difratogramas das amostras processadas à 2,5 GPa/temperatura ambiente/30 min e 2,5 GPa/300°C/30 min, obtidos com radiação síncrotron (ver também tabela A.2 no apêndice A). Na amostra processada a 2,5 GPa/temperatura ambiente/30 min surge o pico em $29,09^\circ$ ($S^{-1} = 3,58 \text{ \AA}$) da fase *Cmcm* e estão presentes dois picos finos em $35,06^\circ$ ($S^{-1} = 2,98 \text{ \AA}$) e $35,47^\circ$ ($S^{-1} = 2,95 \text{ \AA}$), que já estão presentes no pó de partida e não são explicados nem pela fase berlinita nem pela fase *Cmcm*. Na amostra processada em 2,5 GPa/300°C/30 min os picos em $35,06^\circ$ e $35,47^\circ$ estão ainda presentes, mas estão sobre um pico largo centrado em $35,3^\circ$ ($S^{-1} = 2,97 \text{ \AA}$) e também surge um novo pico em $21,6^\circ$ ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) que não é explicado pela fase *Cmcm*. A existência desses picos é confirmada nos difratogramas tomados com um maior tempo de aquisição por passo (5 segundos/passos) mostrados na figura 4.8. Além, desses picos, na figura 4.8 também podem ser identificados picos fracos em $20,15^\circ$ ($S^{-1} = 5,14 \text{ \AA}$) e $22,55^\circ$ ($S^{-1} = 4,60 \text{ \AA}$).

Nos difratogramas obtidos em laboratório da amostra processada à 4 GPa/ temperatura ambiente/ 30 min (figura 4.9), vemos que os picos da fase *Cmcm* estão bem definidos,

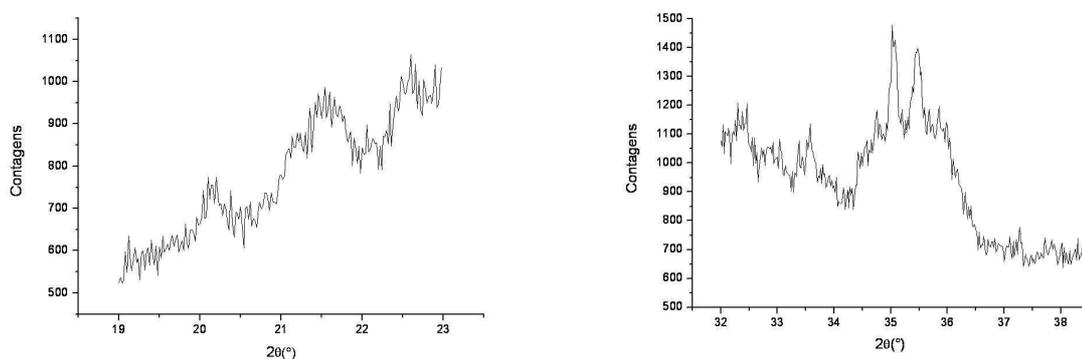


Figura 4.8: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron da amostra de FePO_4 processada em 2,5 GPa/300°C/30 min. Na figura da esquerda o tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto, na faixa de 19°-23° e passo angular de 0,02° em 2θ . Na figura da direita o tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto, na faixa de 32°-38° e passo angular de 0,02° em 2θ (ver tabela A.2).

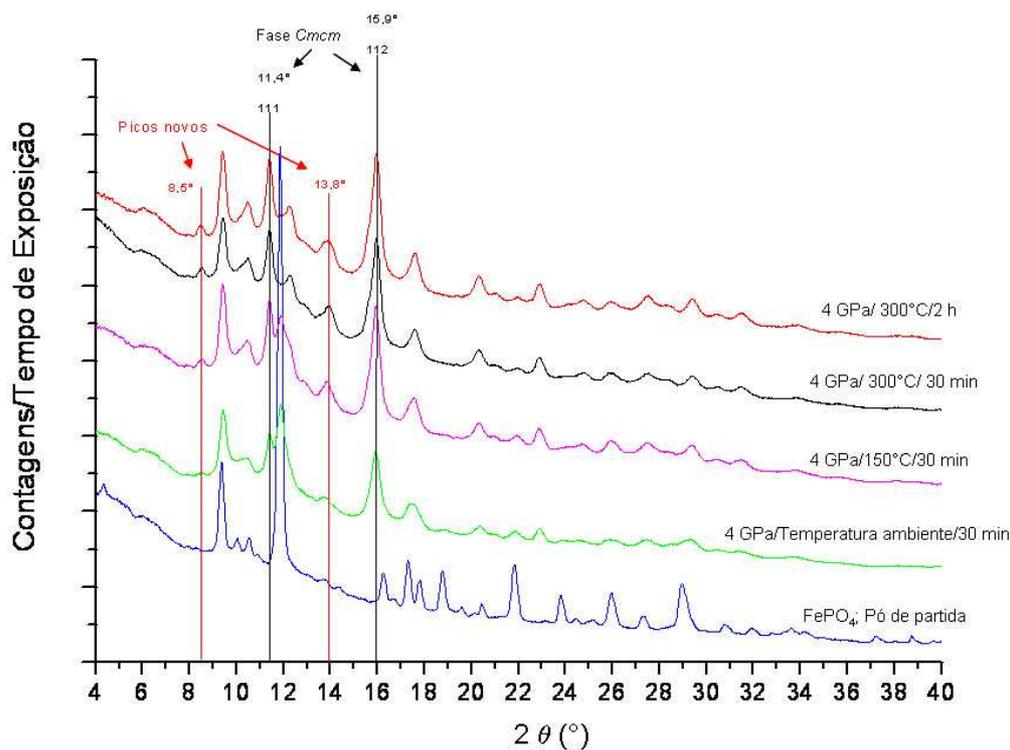


Figura 4.9: Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO_4 processadas em 4 GPa. Os difratogramas estão normalizados pelo tempo de exposição de cada amostra. Os picos associados à fase *Cmcm* são identificados com linhas pretas e os picos da fase desconhecida são identificados com linhas vermelhas.

que há um consumo significativamente mais importante da fase berlinita de partida em relação às amostras de 2,5 GPa e que os picos em $8,5^\circ$ ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e $13,8^\circ$ ($S^{-1} = 2,96 \text{ \AA}$) já estão presentes embora sua intensidade seja fraca. Nos processamentos à 4 GPa/150°C/30 min, 4 GPa/300°C/30 min e 4 GPa/300°C/2 h vemos que os picos da fase *Cmcm* e o consumo da fase berlinita aumentam com o aumento da temperatura. Os picos em $8,5^\circ$ ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e $13,8^\circ$ ($S^{-1} = 2,96 \text{ \AA}$) aumentam sua intensidade, ficando bem mais definidos, quando aplicamos 150°C, mas quando a temperatura é elevada para 300°C por 30 minutos ou 2 horas a principal alteração é o seu alargamento.

Na figura 4.10 estão os difratogramas das amostras processadas à 4 GPa/temperatura ambiente/30 min e 4 GPa/300°C/2 h, obtidos com radiação síncrotron. Para a amostra processada em 4 GPa/300°C/2 h vemos claramente um pico em $21,6^\circ$ ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e a definição de um pico largo em aproximadamente $35,3^\circ$ ($S^{-1} = 2,97 \text{ \AA}$), sobre o qual são identificados os picos finos em $35,06^\circ$ ($S^{-1} = 2,98 \text{ \AA}$) e $35,47^\circ$ ($S^{-1} = 2,95 \text{ \AA}$) e um possível pico em $35,9^\circ$ ($S^{-1} = 2,92 \text{ \AA}$) (ver figura 4.11 e tabela A.3 no apêndice A).

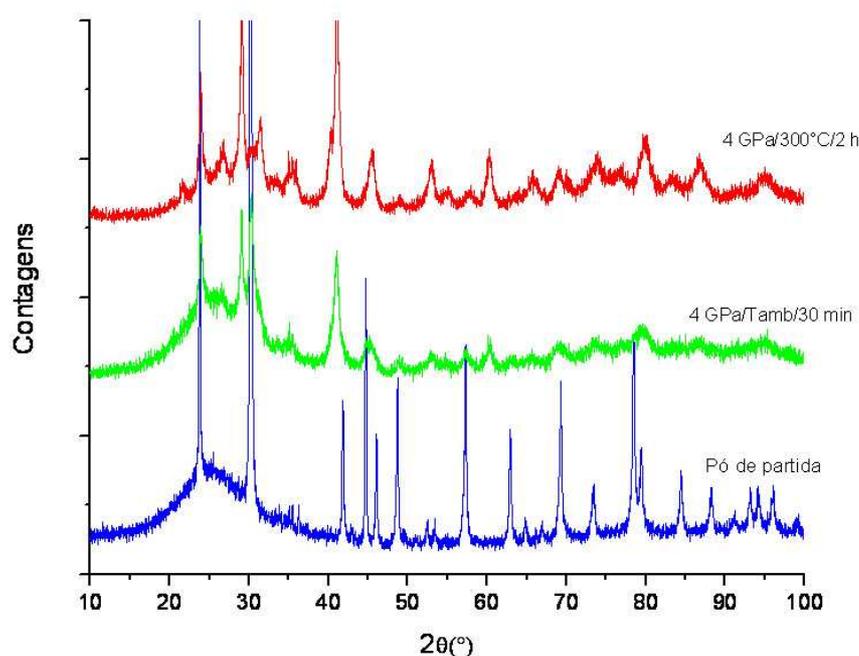


Figura 4.10: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO_4 processadas em 4 GPa, com tempo de contagem de 1 segundo por ponto, na faixa de 10° - 110° e passo angular de $0,02^\circ$ em 2θ (ver tabela A.3).

Na medida feita em laboratório para a amostra processada em 7,7 GPa/temperatura ambiente/30 min os picos da fase *Cmcm* já são a característica dominante do difratograma, mas o desaparecimento completo da fase tipo berlinita só acontece em 7,7 GPa/300°C/30

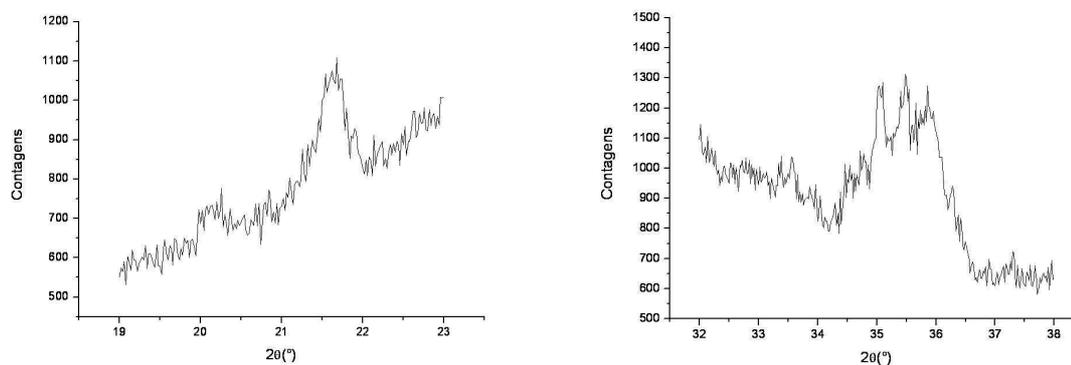


Figura 4.11: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostra de FePO_4 processadas em 4 GPa/300°C/2 h. Na figura da esquerda o tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto, na faixa de 19°-23° e passo angular de 0,02° em 2θ . Na figura da direita o tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto, na faixa de 32°-38° e passo angular de 0,02° em 2θ (ver tabela A.3).

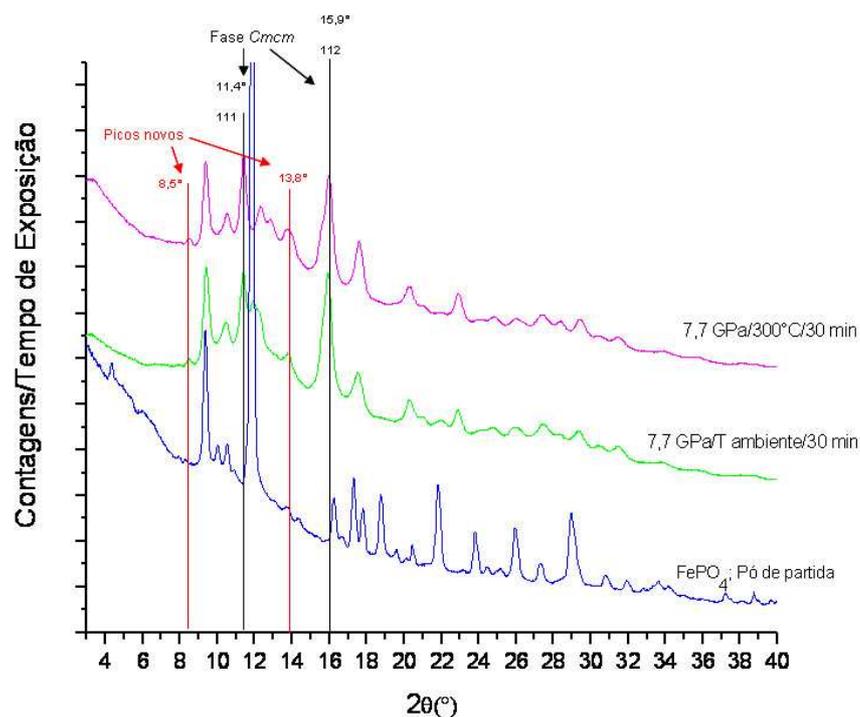


Figura 4.12: Difratogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa. Os picos associados à fase *Cmcm* são identificados com linhas pretas e os picos da fase desconhecida são identificados com linhas vermelhas.

min. Tanto à temperatura ambiente quanto à 300°C, vemos a presença dos picos em 8,5° ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e 13,8° ($S^{-1} = 2,96 \text{ \AA}$) que não são explicados pela fase *Cmcm* (figura 4.12).

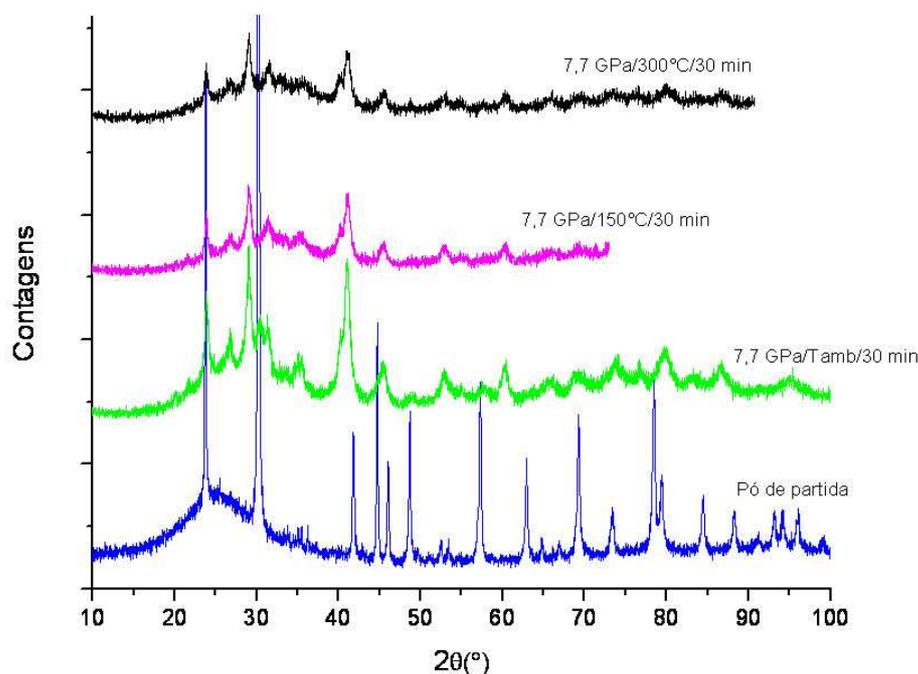


Figura 4.13: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa, com tempo de contagem de 1 segundo por ponto, na faixa de 10°-110° e passo angular de 0,02° em 2θ . Apenas a amostra processada em 7,7 GPa/150°C/30 min foi obtida na faixa de 10°-90° (ver tabela A.4).

O difratograma obtido com o uso de radiação síncrotron da amostra processada em 7,7 GPa/temperatura ambiente/30 min apresenta o pico em 21,6° ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e o pico largo centrado em 35,3° ($S^{-1} = 2,97 \text{ \AA}$) com intensidades que apenas foram observadas a temperaturas mais elevadas para as amostras processadas a 2,5 GPa e 4 GPa (figura 4.13, 4.14 e tabela A.4 no apêndice A).

Dessa forma, o conjunto de resultados mostra que os tratamentos térmicos a baixas temperaturas revelaram-se suficientes para alterar significativamente a taxa de transformação para a fase *Cmcm*. Os picos dessa fase aumentam e ficam mais bem definidos com a aplicação da temperatura enquanto a fração da fase de partida transformada aumenta com o aumento da pressão e/ou temperatura.

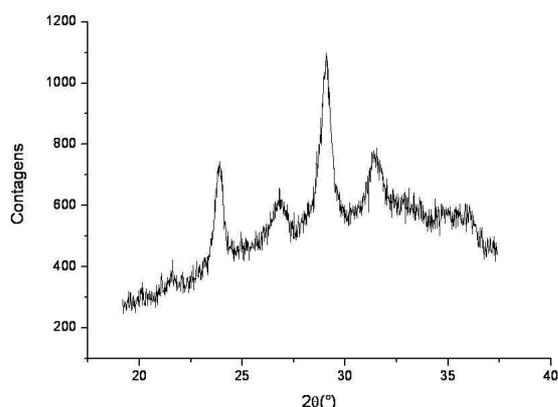


Figura 4.14: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa/300°C/30 min, com tempo de contagem de 3 segundos por ponto, na faixa de 19,2°-37,4° e passo angular de 0,02° em 2θ (ver tabela A.4).

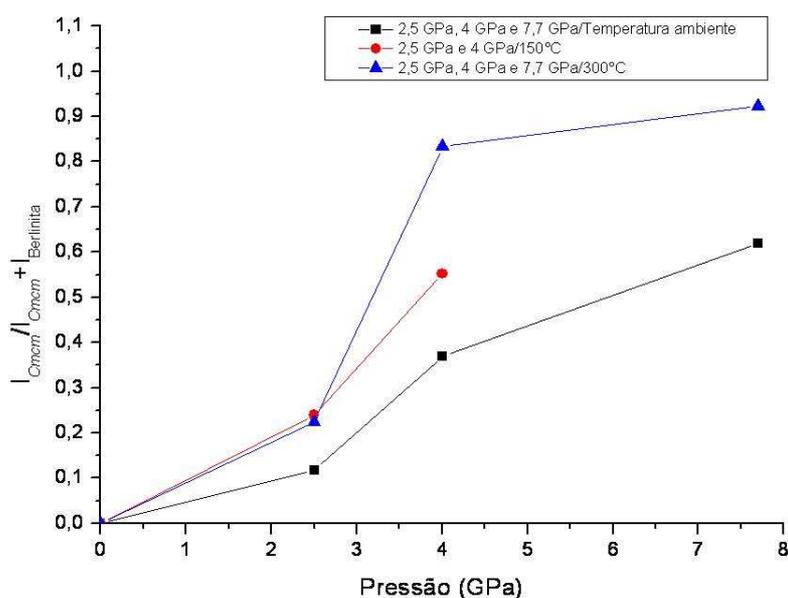


Figura 4.15: Variação com a pressão, para diferentes temperaturas de processamento, da razão das intensidade $I_{Cmcm}/I_{Cmcm}+I_{Berlinita}$.

Esse efeito é mostrado no gráfico da figura 4.15 obtido a partir das medidas de difração de raios X feitas em laboratório. Ele mostra a variação com a pressão, para diferentes temperaturas de processamento, da razão das intensidade $I_{Cmcm}/I_{Cmcm}+I_{Berlinita}$, onde I_{Cmcm} é a intensidade (medida pelas contagens na posição descontadas do ruído de

fundo) do pico da fase $Cmcm$ em $2\theta = 11,4^\circ$, e $I_{Berlinita}$ é a intensidade do pico da fase $FePO_4$ tipo berlinita em $2\theta = 11,8^\circ$.

4.3.2 Medidas XRD das amostras processadas à 1,5 GPa

Medidas em amostras processadas a pressões mais baixas (1,5 GPa) que as necessárias para produzir a fase $Cmcm$ (observada em 2,5 GPa) foram realizadas para tentar identificar a natureza da nova fase observada em pressões mais elevadas (ver figuras 4.16 e 4.17).

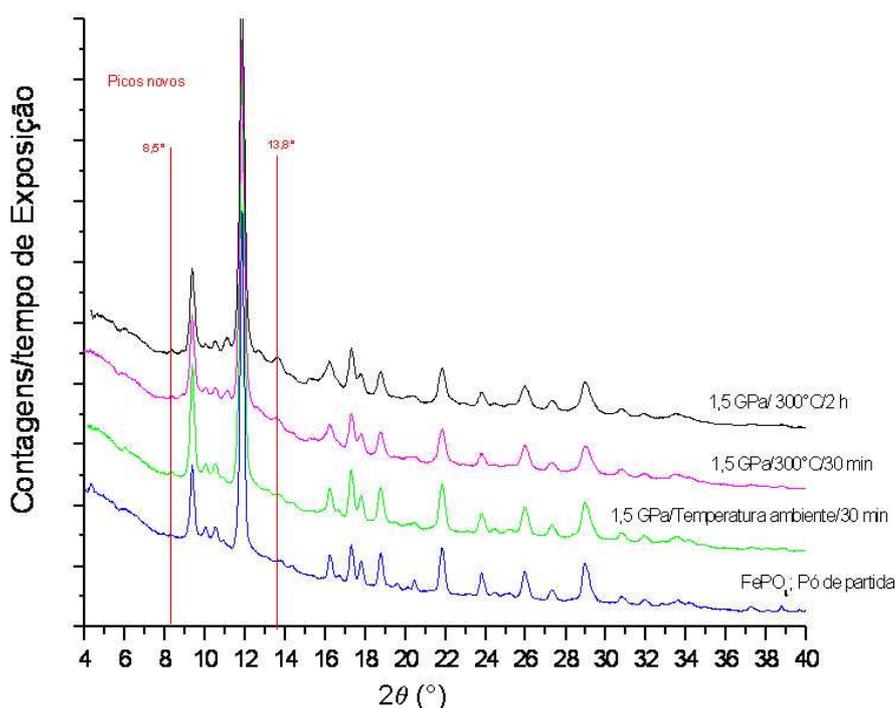


Figura 4.16: Difratoogramas obtidos em laboratório, com tubo de Mo, para amostras de $FePO_4$ processadas em 1,5 GPa. Os difratoogramas estão normalizados pelo tempo de exposição de cada amostra. Os picos da fase desconhecida são identificados com linhas vermelhas.

Nos resultados das medidas feitas em laboratório (figura 4.16) vemos que os tratamentos à 1,5 GPa não são suficientes, mesmo à $300^\circ C$, para induzir a transição para a fase $Cmcm$. No entanto, quando aplicados $300^\circ C$ dão lugar a um aumento da intensidade do pico em $13,8^\circ$ ($S^{-1} = 2,96 \text{ \AA}$) e ao aparecimento do pico em $8,5^\circ$ ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e esses picos se tornam mais bem definidos com o aumento da temperatura.

Existem indícios do aparecimento de outros picos fracos, principalmente para a amostra processada a 1,5 GPa/ $300^\circ C$ /2 h, mas a identificação desses picos é prejudicada

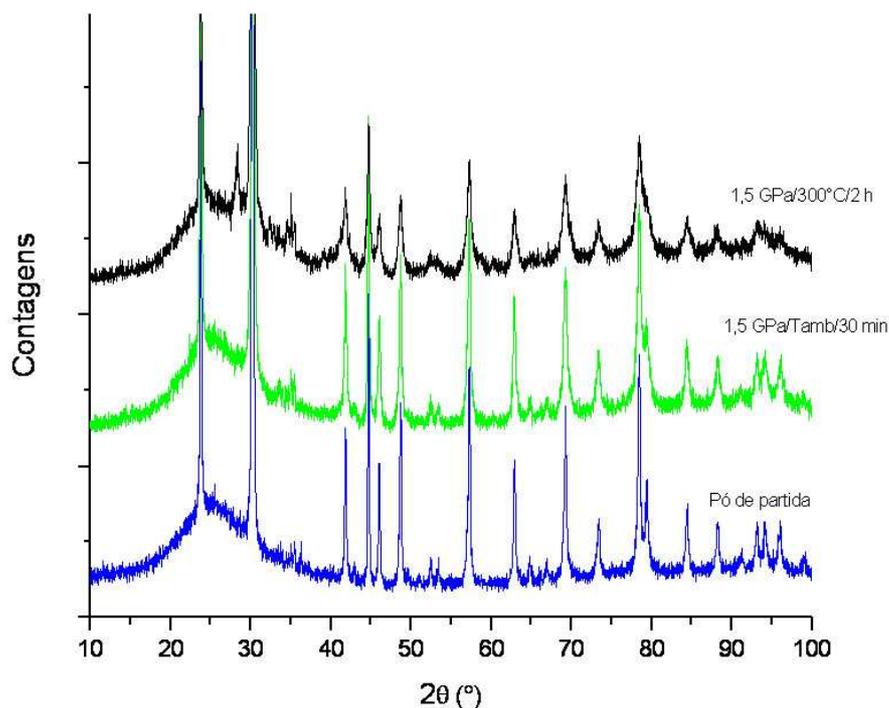


Figura 4.17: Difratomogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO_4 processadas em 1,5 GPa com tempo de contagem de 1 segundo por ponto, na faixa de 10° - 110° e passo angular de $0,02^\circ$ em 2θ (ver tabela A.5).

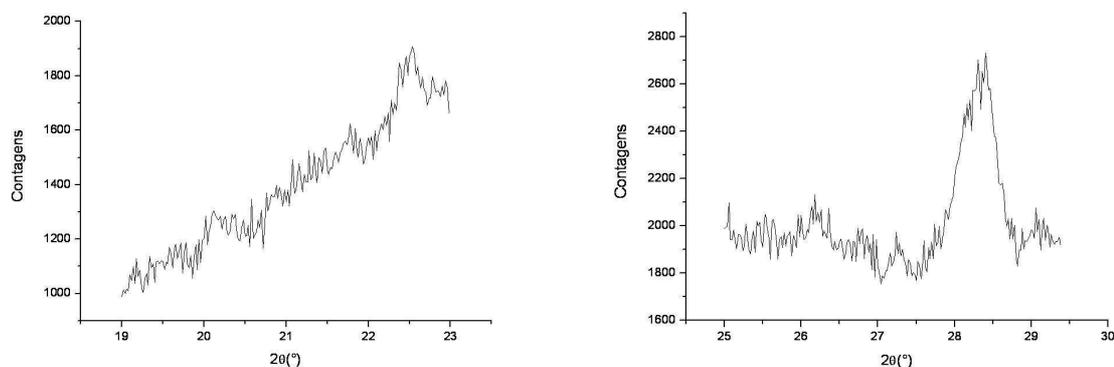


Figura 4.18: Difratomogramas obtidos com radiação síncrotron para amostra de FePO_4 processada em 1,5 GPa/300°C/2 h. Na figura da esquerda o tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto, na faixa de 19° - 23° e passo angular de $0,02^\circ$ em 2θ . Na figura da direita o tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto, na faixa de 25° - $29,4^\circ$ e passo angular de $0,02^\circ$ em 2θ (ver tabela A.5).

por sua baixa intensidade e pela presença de picos de difração associados à radiação $K\beta$ do molibdênio.

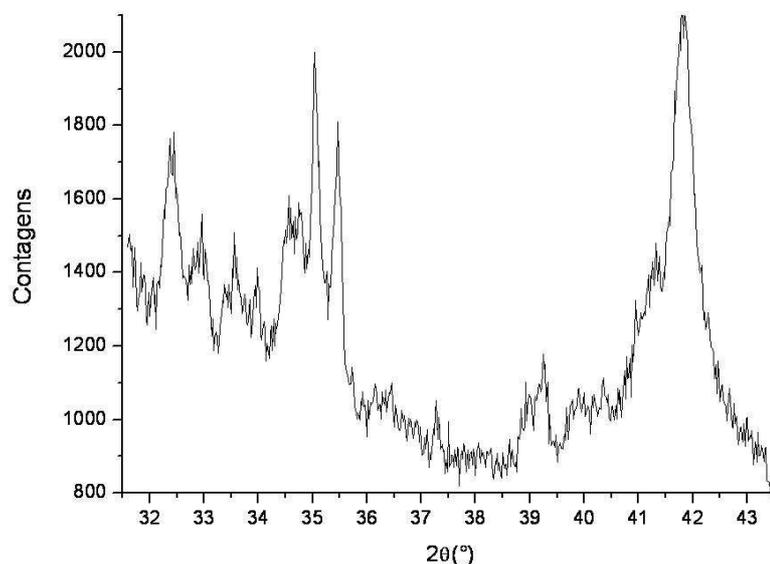


Figura 4.19: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO_4 processadas em 1,5 GPa/300°C/2 h, com tempo de contagem de 5 segundos por ponto, na faixa de 32°-43,6° e passo angular de 0,02° em 2θ (ver tabela A.5).

Nos resultados das medidas feitas com radiação síncrotron (figuras 4.17 a 4.19) vemos que os tratamentos à 1,5 GPa/300°C/2 h dão lugar a um aumento das intensidades dos picos em 35,06° ($S^{-1} = 2,98 \text{ \AA}$) e 35,47° ($S^{-1} = 2,95 \text{ \AA}$). O pico observado na medida em laboratório correspondente a $S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$, que seria localizado em $2\theta \cong 21,6^\circ$, não é identificado, provavelmente devido à sua baixa intensidade e ao uso de radiação com maior comprimento de onda em uma geometria de transmissão. Nas medidas feitas com tempo de aquisição mais longo, nota-se, claramente, a aparição de picos que não estão associados nem à fase de partida nem à fase *Cmcm* em 28,34° ($S^{-1} = 3,67 \text{ \AA}$), 32,40° ($S^{-1} = 3,22 \text{ \AA}$), 32,96° ($S^{-1} = 3,17 \text{ \AA}$), 34,62° ($S^{-1} = 3,02 \text{ \AA}$) e 39,18° ($S^{-1} = 2,68 \text{ \AA}$). Além desses picos, existem indícios do surgimento de picos de baixa intensidade em 20,13° ($S^{-1} = 5,14 \text{ \AA}$), 22,48° ($S^{-1} = 4,61 \text{ \AA}$), 26,19° ($S^{-1} = 3,97 \text{ \AA}$), 33,52° ($S^{-1} = 3,12 \text{ \AA}$) e 41,16° ($S^{-1} = 2,56 \text{ \AA}$) (figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 e tabela A.5 no apêndice A). A diminuição das intensidades dos picos da fase berlinita é evidente e confirma uma transição em baixa pressão para uma fase que não é a fase *Cmcm*. Alguns dos novos picos de difração ou picos alargados na mesma região angular permanecem mesmo em processamentos a pressões mais elevadas, mostrando que outra fase cristalina coexiste, pelo menos parcialmente, com a fase *Cmcm* (figura 4.20).

O pico largo centrado em torno de 35,3° ($S^{-1} = 2,97 \text{ \AA}$) nas medidas com radiação síncrotron, identificado nos processamentos acima de 2,5 GPa, parece ser consequência do alargamento de picos de difração já observados a 1,5 GPa. Isso indica que ele pode estar

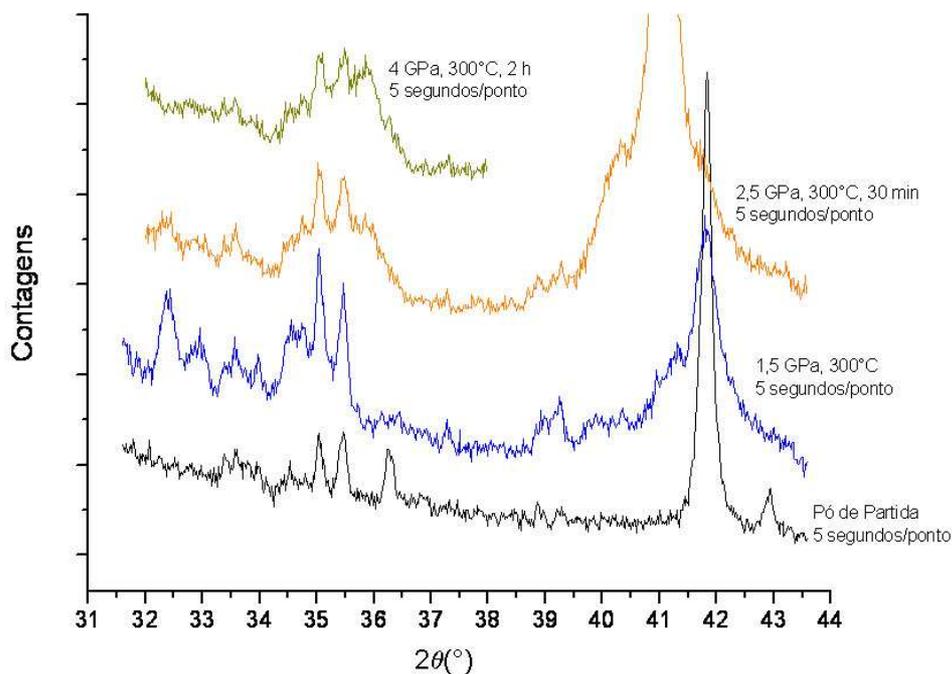


Figura 4.20: Difratogramas obtidos com radiação síncrotron para amostras de FePO_4 processadas em diferentes condições de pressão e 300°C . O tempo de contagem usado foi de 5 segundos por ponto e o passo angular de $0,02^\circ$ em 2θ (ver tabelas A.1, A.5, A.2 e A.3).

associado a uma deformação de uma fase já existente a 1,5 GPa.

Duas possibilidades foram consideradas na tentativa de identificação da natureza de uma nova fase: transformação estrutural para uma nova variante alotrópica ou reação com alteração de composição química da fase de partida. Essas hipóteses foram consideradas na tentativa de realizar ajustes pelo Método Rietveld (programa Fullprof) dos padrões de difração de raios X obtidos em laboratório (apêndice B).

No caso de amostras processadas a pressões acima de 2,5 GPa, também foi considerada a presença da fase $Cmcm$, mas, por não existirem na literatura dados cristalográficos completos da fase $Cmcm$ do FePO_4 , usamos os parâmetros de rede encontrados para a fase $Cmcm$ do FePO_4 (Kinomura et al., 1976) e as coordenadas atômicas do NiSO_4 (Frazer & Brown, 1962), que também tem estrutura tipo- CrVO_4 .

Na primeira tentativa de ajuste do difratograma obtido em laboratório para a amostra processada a 4 GPa/ 300°C /2h (ver figura B.1 no apêndice B) consideramos apenas a presença das fases $Cmcm$ e berlinita, sendo que nenhum parâmetro cristalográfico, além dos parâmetros de rede, foi liberado para refinamento. Na tabela B.1 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita e $Cmcm$ obtidos após ajuste.

Nos demais ajustes nenhum parâmetro cristalográfico foi liberado para refinamento, pois existem apenas dois picos intensos, em $8,5^\circ$ ($S^{-1} = 4,80 \text{ \AA}$) e $13,8^\circ$ ($S^{-1} = 2,96 \text{ \AA}$), associados à uma nova fase de alta pressão, que podem ser ajustados. Em todos os casos analisados, para a fase majoritária, foi usado o artifício descrito na seção 4.1, de introduzir uma fase artificial para ajustar os picos associados à difração da radiação $K\beta$.

Então, como possíveis fases resultantes da alteração química da fase de partida, foram considerados fosfatos de ferro com Fe em diferentes estados de oxidação, que poderiam ser produzidos por um processo de redução do FePO_4 (seção 2.4.2).

Essas estruturas foram consideradas, pois as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\rho = 3,86 \text{ g/cm}^3$ - Hoggins et al., 1983), $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\rho = 4,16 \text{ g/cm}^3$ - Parada et al., 2003), $\beta\text{-Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\rho = 3,597 \text{ g/cm}^3$ - Ijjaali et al., 1991) e $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($\rho = 3,3 \text{ g/cm}^3$ - Elbouaanani et al., 2002) são mais densas que a fase FePO_4 tipo berlinita ($\rho = 3,054 \text{ g/cm}^3$ - Ng & Calvo, 1975) e poderiam ser fases advindas de processos de redução auxiliados pela aplicação de pressão no FePO_4 tipo berlinita (ver figuras de B.2 a B.4 e tabelas de B.2 a B.4). Esse tipo de reação é possível nas condições de tratamento que usamos, mas a observação de redução do FePO_4 em baixa temperatura não é usual.

Como possíveis alterações da estrutura tipo berlinita do FePO_4 foram consideradas as fases prováveis dentro da sistemática de evolução de fases de compostos ABO_4 sob pressão (seção 2.5). Testamos estruturas tipo FeWO_4 (figura B.5 e tabela B.5) e ZnSO_4 (figura B.6 e tabela B.6) entre outros. Os resultados obtidos em cada caso são apresentados no apêndice B.

Nenhuma das propostas acima permitiu um ajuste preciso dos picos que não são explicados pela fase $Cmcm$ ou pela fase berlinita de partida. As estruturas $\gamma\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (figura B.2) e FeWO_4 (figura B.5) são as que melhor permitiram a descrição desses picos nas amostras processadas a pressões acima de 2,5 GPa.

Como nenhuma das fases investigadas forneceu uma explicação plenamente satisfatória para o picos observados a 4 GPa, procurou-se fazer uma indexação dos picos que surgem no processamento a 1,5 GPa/300°C/2 h (ver figuras 4.18, 4.19 e tabela A.5) e que não estão presentes no pó de partida, considerando-os todos pertencentes a uma só fase (ver figura 4.20). Para indexação foi usado o programa DICVOL (<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/dicvol/>) e os difratogramas obtidos com radiação síncrotron. Os resultados dessa tentativa estão nas tabelas C.1, C.2, C.3 e C.4 no apêndice C, onde podemos ver que apenas a simetria monoclinica fornece uma indexação satisfatória, sendo que as simetrias mais elevadas não funcionaram. A indexação que está na tabela C.1, com parâmetros de rede $a = 10,159 \text{ \AA}$, $b = 6,311 \text{ \AA}$, $c = 10,268 \text{ \AA}$ e $\beta = 91,49^\circ$, parece ser a mais adequada para o conjunto de picos que propusemos.

4.3.3 Medidas Raman

Nos resultados das medidas Raman vemos, para as amostras tratadas à 1,5 GPa/300°C/30 min, a aparição de novas linhas em 187 cm⁻¹, 430 cm⁻¹, 549 cm⁻¹ e 945,4 cm⁻¹. A diminuição das intensidades das linhas da fase berlinita é evidente e também confirma uma transição em baixa pressão (ver figura 4.21 e tabela A.6). Entre as linhas observadas nas amostras processadas a 1,5 GPa, que não são associadas à fase de partida, apenas uma, em aproximadamente 430 cm⁻¹, não corresponde às linhas da fase *Cmcm* de alta pressão. Portanto, apesar dos resultados de difração de raios X não indicarem, para amostras processadas em 1,5 GPa, a presença de uma fase *Cmcm* ordenada em longas distâncias, a análise por espectroscopia Raman indica que nessa pressão já são induzidas algumas deformações da estrutura de partida que, ao menos localmente, são similares às observadas para a estrutura *Cmcm*.

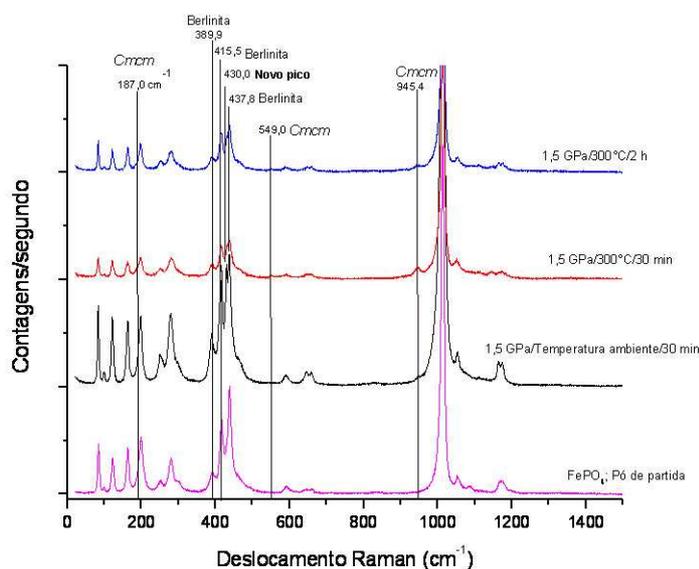


Figura 4.21: Espectros Raman-LCVN obtidos para amostras de FePO₄ processadas em 1,5 GPa.

Em 2,5 GPa e 4 GPa, mesmo à temperatura ambiente, começamos a obter as linhas típicas da fase *Cmcm* como identificadas no trabalho de Pasternak et al. (1997) (ver figuras 4.22 e 4.23 e tabela A.7).

Nas amostras processadas a 4 GPa há uma banda larga, na região entre 900 e 1200 cm⁻¹. Pasternak et al. (1997) observaram algo similar, mas mais largo, estendendo-se aproximadamente de 700 a 1200 cm⁻¹, o que foi atribuído à presença de uma fase amorfa. Para os espectros que obtivemos, em particular para as pressões de processamento mais elevadas, essa banda larga parece simplesmente o resultado do somatório das contribuições de três

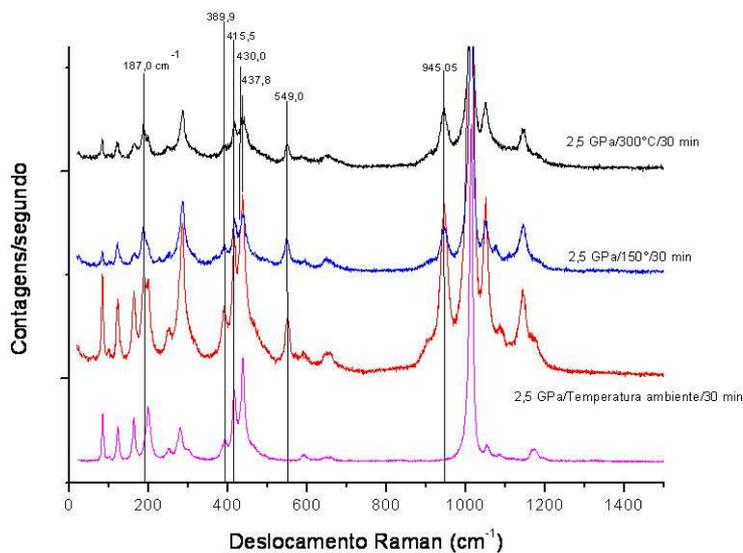


Figura 4.22: Espectros Raman-LCVN obtidos para amostras de FePO₄ processadas em 2,5 GPa.

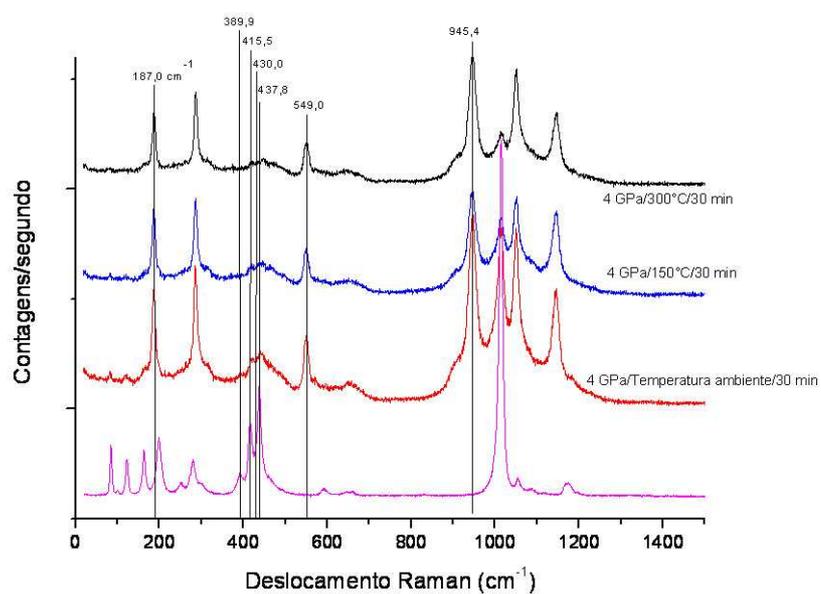


Figura 4.23: Espectros Raman-LCVN obtidos para amostras de FePO₄ processadas em 4 GPa.

linhas intensas (946 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹ e 1144 cm⁻¹) próximas entre si e, eventualmente,

de uma quarta linha mais fraca em torno de 903 cm^{-1} associadas à fase *Cmcm*, sendo que em pressões intermediárias, existe também nessa região, a contribuição de linhas Raman da fase berlinita de partida em torno de 1012 cm^{-1} .

O conjunto de espectros Raman obtidos para amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa está na figura 4.24 e as posições das linhas estão na tabela A.8. Nossos espectros Raman são semelhantes aos espectros obtidos por Pasternak et al. (1997), mas comparando os resultados de Pasternak et al. (1997), que estão na figura 2.14, e os nossos resultados, que estão na figura 4.24, podemos ver claramente a ausência da banda larga observada por Pasternak et al. (1997) em nossos resultados. Se compararmos e interpretarmos nossos resultados das medidas Raman com os resultados encontrados por Pasternak et al. (1997) podemos dizer que, em todas as condições de processamento, o fósforo permanece com coordenação 4, pois as linhas Raman da berlinita FePO_4 entre 900 e 1200 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de estiramento do tetraedro PO_4 , permanecem na mesma faixa de energia e que não temos evidências da presença de bandas largas, que poderiam ser atribuídas à presença de uma fase amorfa, como referido por Pasternak et al. (1997).

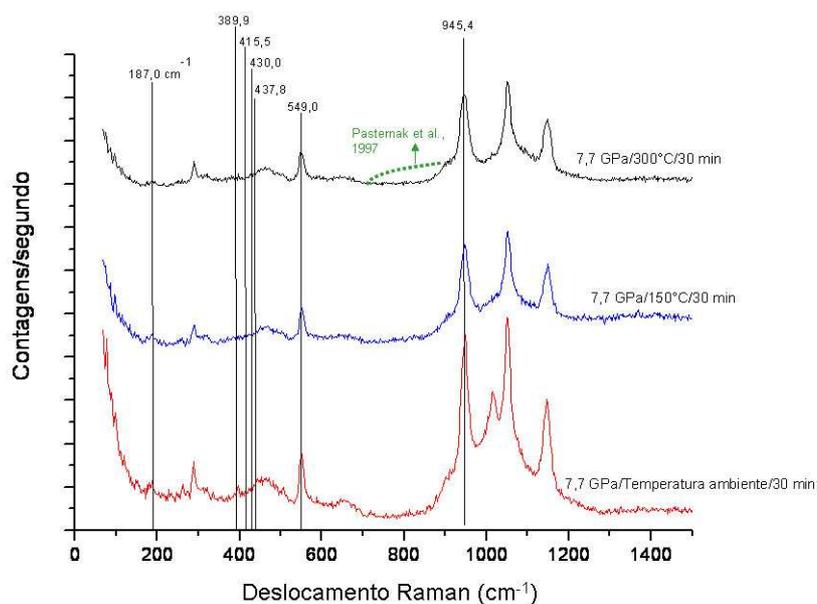


Figura 4.24: Espectros Raman feitos no LAPMA nas amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa.

4.3.4 Medidas Mössbauer

Para termos informações mais específicas sobre o estado de oxidação, bem como sobre a coordenação do sítio ocupado pelo Fe nas diferentes fases observadas nesse trabalho, foram

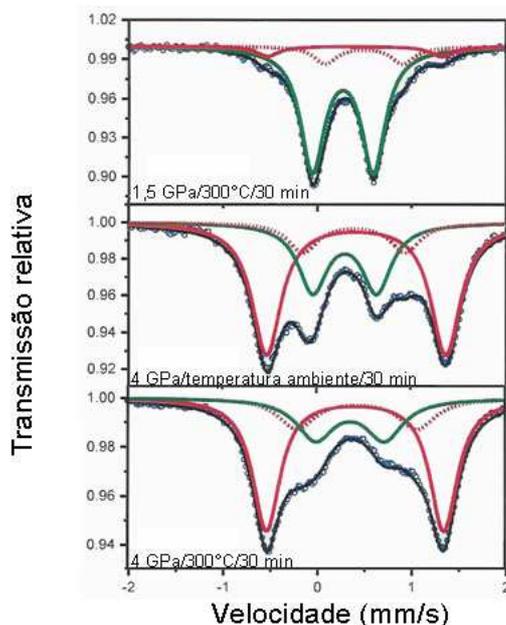


Figura 4.25: Medidas Mössbauer das amostras processadas em 1,5 GPa/300°C/30 min, 4 GPa/Temperatura ambiente/30 min e 4 GPa/300°C/30 min.

feitas medidas Mössbauer de algumas amostras (ver figura 4.25): 1,5 GPa/300°C/30 min, 4 GPa/Temperatura ambiente/30 min e 4 GPa/300°C/30 min. Os resultados mostram a existência de mais de uma fase de alta pressão com Fe com estado de oxidação +3 e coordenação seis, e não há nenhuma evidência da presença da fase amorfa proposta por Pasternak et al. (1997) (ver figura 2.16, tabela 4.2 e tabela 4.3).

	δ (mm/s)		Δ (mm/s)	Referência
FePO ₄ berlinita (Fe ^{III})	Coordenação 4	0,254 (2)	0,625 (2)	Goiffon et al., 1986
Fe ^{II}	Coordenação 5	≈ 1,10	1,5 < Δ < 2,3	Gleitzer, 1991
	Coordenação 6	≈ 1,20 - 1,30	0,2 < Δ < 3	
Fe ^{III}	Coordenação 5	≈ 0,3 - 0,4	≈ 1,1	
	Coordenação 6	≈ 0,4 - 0,5	0,1 < Δ < 1	
		0,54	1,81	Battle et al., 1986

Tabela 4.2: Valores esperados para parâmetros hiperfinos no caso do Fe em estados de oxidação +2 e +3 e localizados em sítios com coordenação 4 ou 6 encontrados nas referências Goiffon et al. (1986), Gleitzer (1991) e Battle et al. (1986).

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	τ (mm/s)	Fração (%)	Atribuição	Fase
1,5 GPa/300°C/30min	0,273 (1)	0,649 (4)	0,31 (2)	81	$^4\text{Fe}^{\text{III}}$	Berlinita
	0,49 (1)	0,83 (2)	0,31 (2)	12	$^6\text{Fe}^{\text{III}}$	Fase desconhecida
	0,40 (1)	1,85 (2)	0,31 (2)	7	$^6\text{Fe}^{\text{III}}$	<i>Cmcm</i>
4 GPa/Tamb/30min	0,292 (4)	0,68 (1)	0,38 (1)	30	$^4\text{Fe}^{\text{III}}$	Berlinita
	0,391 (6)	1,09 (1)	0,38 (1)	13	$^6\text{Fe}^{\text{III}}$	Fase desconhecida
	0,414 (2)	1,90 (1)	0,38 (1)	57	$^6\text{Fe}^{\text{III}}$	<i>Cmcm</i>
4 GPa/300°C/30min	0,36 (1)	0,74 (2)	0,35 (1)	24	$^4\text{Fe}^{\text{III}}$	Berlinita
	0,43 (2)	1,28 (3)	0,48 (4)	19	$^6\text{Fe}^{\text{III}}$	Fase desconhecida
	0,413 (2)	1,88 (1)	0,48 (2)	57	$^6\text{Fe}^{\text{III}}$	<i>Cmcm</i>

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para amostras de FePO_4 processadas em 1,5 GPa/300°C/30 min, 4 GPa/Temperatura ambiente/30 min e 4 GPa/300°C/30 min. A atribuição de estados de oxidação e coordenação de Fe em função das frações relativas e dos valores dos parâmetros hiperfinos estão indicados na tabela 4.2.

Os resultados mostram para a amostra processada a 1,5 GPa/300°C/30 min a presença de Fe majoritariamente em um estado compatível com o que seria esperado para a fase FePO_4 berlinita. De uma maneira consistente com os resultados de XRD, os espectros Mössbauer mostram a presença de fases minoritárias, sendo que essas fases, diferentemente da berlinita, possuem Fe com coordenação seis. Nossa interpretação é que uma delas já corresponde à fase *Cmcm* em acordo com os resultados de espectroscopia Raman.

Como nos resultados obtidos por XRD e espectroscopia Raman, os espectros Mössbauer mostram uma diminuição sistemática da fase berlinita com o aumento da pressão e da temperatura de processamento. Nas amostras processadas em 4 GPa a fração associada à fase de alta pressão, e que não é associada à fase *Cmcm*, é praticamente a mesma em relação ao processamento a 1,5 GPa e aumenta um pouco com a aplicação de temperatura nos processamentos a 4 GPa. Os parâmetros hiperfinos obtidos para essa fase variam expressivamente, o que poderia significar que não é necessariamente a mesma fase que é observada nos diferentes espectros, ao menos do ponto de vista de simetria local do sítio ocupado pelo Fe.

No que diz respeito à fração da fase *Cmcm*, os espectros Mössbauer mostram um grande aumento com o aumento da pressão de 1,5 GPa para 4 GPa/temperatura ambiente. No entanto, não existe um incremento adicional dessa fração para a amostra processada a 4 GP/300°C. Isso indicaria que o principal efeito da temperatura nessa pressão de processamento seria promover o ordenamento de longo alcance dessa fase, como indicado nas medidas por XRD (ver figura 4.9). A berlinita que nessa pressão não havia se transformado para a fase *Cmcm*, à temperatura ambiente, transforma-se com o aumento da temperatura para uma fase na qual o Fe ocupa um sítio com simetria local diferente da esperada para a fase *Cmcm*.

Os resultados Mössbauer não dão qualquer indicação da presença de Fe^{2+} nas amostras processadas em 1,5 GPa ou 4 GPa, o que descartaria a hipótese de um processo de redução do FePO_4 (ver seção 2.4.2).

Capítulo 5

Conclusão

O objetivo principal deste trabalho foi a análise da composição de fases de amostras de FePO_4 de alta pureza previamente processadas em altas pressões, com particular interesse no fenômeno de coexistência de fases cristalinas e amorfas previamente referido na literatura (Pasternak et al., 1997). Para tanto, usando câmaras de alta pressão do tipo toroidal, foram feitos tratamentos térmicos em amostras processadas em altas pressões para tentarmos compreender a natureza das fases retidas após processamento. Foi tomado um cuidado especial na preparação e caracterização do pó de FePO_4 de partida, em particular na eliminação de água da sua estrutura, o que foi confirmado por medidas de espectroscopia de infravermelho e análises por DSC. As amostras processadas foram analisadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer, técnicas cujas respostas são dependentes de propriedades estruturais em diferentes escalas e que forneceram informações complementares na tentativa de identificar as fases de alta pressão das amostras previamente processadas em alta pressão e/ou alta temperatura.

Foi observada uma transformação de fase a baixa pressão (1,5 GPa), não referida previamente na literatura, e a coexistência de fases de alta pressão em amostras processadas a 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa. Acima de 2,5 GPa, além da fase *Cmcm*, previamente referida na literatura, outra fase, que não é a fase de partida e que não pode ser caracterizada como amorfa, foi sempre observada. Segundo os resultados de difração de raios X, os tratamentos térmicos a 300°C favoreceram tanto a formação dessa fase, quanto da fase *Cmcm*.

Não há evidências de fase amorfa em nenhuma das amostras analisadas neste trabalho pelas diferentes técnicas empregadas (difração de raios X, espectroscopia Raman e Mössbauer). Medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram que nenhuma das fases obtidas nas amostras processadas sob pressão e/ou temperatura pode ser associada a um processo de redução do FePO_4 (seção 2.4.2). Os processos de ajuste dos difratogramas também

não forneceram bons resultados, quando foram consideradas as estruturas esperadas pela sistemática de evolução de fases sob pressão de compostos ABO_4 (seção 2.5).

A tentativa de indexação dos novos picos de difração, que surgem a 1,5 GPa, produz um bom resultado considerando uma célula de simetria monoclinica. Nessa pressão de processamento, apesar dos difratogramas não fornecerem nenhuma evidência da presença da fase $Cmcm$, as alterações observadas nos espectros Raman já indicam deformações da estrutura do $FePO_4$ de partida que, ao menos localmente, são similares à estrutura da fase $Cmcm$. Por sua vez, as medidas Mössbauer mostram a presença de Fe^{3+} minoritariamente em dois novos sítios de coordenação 6, sendo um deles com a simetria local esperada para a fase $Cmcm$.

Nas pressões acima de 2,5 GPa, medidas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer confirmam a formação da fase $Cmcm$ e indicam a presença de outra fase de alta pressão. Nessas pressões mais elevadas os átomos de Fe ocupam majoritariamente sítios com simetria esperada para a fase $Cmcm$, mas também ocupam outro sítio minoritário com coordenação 6 e estado de oxidação três. O conjunto de resultados sugere que essa fase pode ser o produto de uma alteração estrutural da fase obtida a 1,5 GPa.

O comportamento observado indica que, para $FePO_4$, barreiras cinéticas, que podem ser afetadas por não homogeneidades estruturais (defeitos, impurezas), e que podem ser alteradas por tratamentos térmicos moderados, são importantes na definição do tipo e das frações de fases de alta pressão obtidas. A presença desses defeitos e de fases minoritárias no material de partida pode estar na origem da observação de fases não cristalinas em altas pressões referida na literatura. A fração e o tipo de fases produzidas pode depender fortemente da pureza e da cristalinidade do $FePO_4$ utilizado, dos valores de pressão e temperatura empregados e da taxa de variação dos mesmos durante o processamento.

Apêndice A

Tabelas de resultados

Nas tabelas A.1, A.2, A.3, A.4 e A.5 estão os valores de 2θ , as distâncias interplanares (d), as áreas e as larguras à meia altura (FWHM) de alguns picos dos difratogramas obtidos com radiação síncroton.

Nas tabelas A.6, A.7 e A.8 estão os valores dos deslocamentos Raman da amostra do FePO_4 de partida e das amostras processadas a 1,5 GPa, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa.

Pó de Partida 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
21,725 ±0,016	4,76884	7 ±10	0,090±0,086
23,783 ±0,001	4,36137	398 ±5	0,140±0,002
30,235±0,001	3,44594	1882 ±8	0,141±0,001
35,060 ±0,009	2,98368	19 ±7	0,154±0,049
35,461±0,008	2,95101	23 ±8	0,151±0,042
36,283±0,007	2,88632	13 ±3	0,104±0,027
41,832±0,002	2,51737	167 ±4	0,209±0,006
44,721±0,001	2,36231	270 ±4	0,167±0,003
ZOOM 5 segundos/ponto			
21,727 ±0,015	4,76840	262 ±222	0,533±0,198
35,041 ±0,005	2,98525	59 ±12	0,120±0,022
35,454 ±0,006	2,95157	151 ±38	0,211±0,035
36,288 ±0,009	2,88596	188 ±81	0,254±0,059

Tabela A.1: Tabelas com 2θ , d , área e FWHM do difratograma da amostra de FePO_4 de partida obtido com radiação síncroton (ver figuras 4.7 e 4.20).

2,5 GPa / T ambiente / 30 minutos 1 segundo/ponto				2,5 GPa / 300°C / 30 minutos 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)	2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
23,828 ±0,003	4,35325	353 ±9	0,389 ±0,011	21,442 ±0,069	4,83103	118 ±85	1,248 ±0,473
29,044 ±0,009	3,58402	137 ±19	0,408 ±0,045	23,879 ±0,003	4,34409	397±8	0,464±0,011
30,247 ±0,001	3,44461	1195 ±12	0,350 ±0,004	26,668 ±0,036	3,89677	133 ±51	0,906±0,206
33,562 ±0,043	3,11277	69 ±52	0,715 ±0,309	29,052 ±0,005	3,58306	136 ±13	0,287±0,025
35,257 ±0,087	2,96753	319 ±253	1,830 ±0,653	30,278 ±0,002	3,44116	1129 ±17	0,534±0,008
35,041 ±0,009	2,98525	17 ±6	0,128 ±0,040	35,227 ±0,053 (pico largo)	2,96998	2405 ±965	4,109 ±0,717
35,440 ±0,017	2,95270	34 ±29	0,267 ±0,129	35,060 ±0,023	2,98368	58 ±72	0,291 ±0,185
40,971 ±0,007	2,56793	338 ±10	0,774 ±0,027	35,413 ±0,030	2,95488	509 ±82	2,143±0,208
41,861 ±0,011	2,51571	68 ±6	0,387 ±0,038	41,052 ±0,004	2,56308	627 ±10	0,818±0,016
				45,093 ±0,018	2,34382	895 ±73	2,142±0,108
ZOOM 5 segundos/ponto							
				21,729 ±0,035	4,76797	4247 ±2353	2,264 ±0,528
				35,375 ±0,012 (pico largo)	2,95795	7455 ±1085	3,421 ±0,225
				35,047 ±0,005	2,98475	103 ±25	0,156 ±0,028
				35,468 ±0,007	2,95044	106 ±38	0,191 ±0,045

Tabela A.2: Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 2,5 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 2,5 GPa/300°/30 minutos obtidos com radiação síncrotron (ver figuras 4.7 e 4.8).

4 GPa / T ambiente / 30 minutos 1 segundo/ponto				4 GPa / 300°C / 2 horas 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)	2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
23,918±0,006	4,33711	217±9	0,482±0,023	21,593±0,018	4,79764	38 ±8	0,397 ±0,078
29,069±0,006	3,58101	205 ±18	0,423±0,031	23,915±0,004	4,33765	254 ±7	0,403 ±0,013
30,292±0,006	3,43961	402 ±22	0,602±0,027	26,708±0,018	3,89103	148 ±19	0,826 ±0,087
33,733±0,053	3,09744	326 ±200	2,119±0,565	29,070±0,003	3,58089	389 ±9	0,424 ±0,011
35,160 ±0,028 (pico largo)	2,97546	532 ±187	2,378 ±0,367	31,443 ±0,010	3,31671	196 ±18	0,644 ±0,049
35,055±0,012	2,98409	24 ±12	0,175±0,062	35,511 ±0,038 (pico largo)	2,94699	704 ±170	2,438 ±0,306
35,466±0,012	2,95060	7 ±4	0,089±0,053	35,017 ±0,005	2,98723	5 ±1	0,034 ±0,011
40,998±0,006	2,56631	474 ±12	0,806±0,021	35,456 ±0,019	2,95141	36 ±29	0,258 ±0,126
				35,900 ±0,020	2,91609	27 ±17	0,258 ±0,108
				40,233 ±0,013	2,61303	181 ±11	0,686 ±0,043
				41,101 ±0,004	2,56016	684 ±12	0,619 ±0,012
ZOOM 5 segundos/ponto							
				21,622 ±0,008	4,79128	186 ±19	0,385 ±0,035
				35,601 ±0,019 (pico largo)	2,93978	4243 ±547	2,649 ±0,165
				35,048 ±0,007	2,98467	87 ±26	0,174 ±0,038
				35,491 ±0,009	2,94859	163 ±62	0,260 ±0,056
				35,887 ±0,023	2,91711	46 ±47	0,218 ±0,138

Tabela A.3: Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 4 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 4 GPa/300°/2 horas obtidos com radiação síncrotron (ver figuras 4.9 e 4.11).

7,7 GPa / T ambiente / 30 minutos 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
21,708 ±0,027	4,77253	18 ±6	0,316 ±0,106
23,911 ±0,005	4,33836	249 ±10	0,486 ±0,021
26,714 ±0,037	3,89018	200 ±65	1,115 ±0,210
29,036 ±0,006	3,58499	346 ±18	0,542 ±0,025
31,024 ±0,021	3,36038	2207 ±299	3,792 ±0,250
35,258 ±0,045 (pico largo)	2,96745	542 ±213	1,994 ±0,389
35,063 ±0,015	2,98343	28 ±23	0,194 ±0,101
35,464 ±0,030	2,95077	38 ±40	0,331 ±0,203
40,187 ±0,015	2,61590	134 ±12	0,597 ±0,051
41,065 ±0,006	2,56231	674 ±16	0,812 ±0,020

7,7 GPa / 150°C / 30 minutos 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
21,687±0,037	4,77709	7 ±6	0,243 ±0,170
23,877±0,008	4,34445	99 ±7	0,411 ±0,029
26,764 ±0,033	3,88304	61 ±17	0,743 ±0,166
29,046 ±0,007	3,58378	227 ±11	0,615 ±0,031
31,389 ±0,023	3,32227	88 ±12	0,754 ±0,096
35,226 ±0,065 (pico largo)	2,97006	1255 ±740	4,671 ±1,169
40,159 ±0,019	2,61765	81 ±9	0,625 ±0,072
41,103 ±0,008	2,56004	298 ±11	0,762 ±0,030

7,7 GPa / 300°C 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
21,470±0,047	4,82480	9±6	0,333±0,206
23,866±0,010	4,34642	84 ±10	0,421 ±0,044
29,039 ±0,008	3,58463	188 ±11	0,571 ±0,033
31,492 ±0,022	3,31167	78 ±14	0,645 ±0,102
40,084 ±0,025	2,62234	82 ±14	0,722 ±0,109
41,124 ±0,011	2,55879	272 ±12	0,838 ±0,038

ZOOM 3 segundos/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
21,586 ±0,034	4,79918	37 ±30	0,387 ±0,208

Tabela A.4: Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 7,7 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 7,7 GPa/300°/30 minutos obtidos com radiação síncrotron (ver figuras 4.13 e 4.14).

1,5 GPa / T ambiente / 30 minutos 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
23,782 ±0,001	4,36155	540 ±6	0,192±0,003
30,232 ±0,001	3,44628	2504 ±9	0,199±0,001
35,053 ±0,012	2,98426	41 ±20	0,209±0,066
35,461 ±0,024	2,95101	74 ±79	0,311±0,162
41,837 ±0,003	2,51709	223 ±6	0,305±0,010
44,712 ±0,001	2,36276	333 ±5	0,216±0,004

1,5 GPa / 300°C / 2 horas ZOOM - 5 segundos/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
20,134 ±0,024	5,14131	66 ±44	0,304 ±0,138
22,483 ±0,018	4,61002	159 ±83	0,356 ±0,113
26,193 ±0,024	3,96616	75 ±48	0,295 ±0,133
28,336 ±0,007	3,67167	1233±130	0,711 ±0,046
32,399 ±0,007	3,22135	281 ±50	0,336 ±0,041
32,963 ±0,018	3,16772	166 ±86	0,395 ±0,123
33,518 ±0,037	3,11673	363 ±333	0,670 ±0,293
34,622 ±0,008	3,02025	3224±1338	1,377 ±0,226
37,280 ±0,012	2,81177	41 ±22	0,163 ±0,064
39,178 ±0,032	2,68052	543 ±334	0,847 ±0,237
40,090 ±0,039	2,62197	2334±596	2,901 ±0,388
41,156 ±0,017	2,55689	261 ±51	0,595 ±0,086

1,5 GPa / 300°C / 2 horas 1 segundo/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
23,783±0,002	4,36137	420±7	0,317±0,007
28,296±0,012	3,67676	161 ±19	0,576±0,057
30,231±0,001	3,44639	1957 ±11	0,325±0,002
32,411±0,016	3,22019	38 ±15	0,301±0,087
34,551±0,023	3,02627	37 ±24	0,328±0,141
35,014 ±0,018 (pico largo)	2,98748	2836 ±314	3,594 ±0,183
35,044±0,006	2,98500	43 ±10	0,157±0,029
35,481±0,012	2,94940	32 ±14	0,204±0,062
41,791±0,009	2,51973	224 ±11	0,722±0,037

ZOOM 5 segundos/ponto			
2θ (°)	d (Å)	Área	FWHM (°)
21,775±0,028	4,75802	52±55	0,251±0,171
35,052 ±0,009 (pico largo)	2,98434	5434 ±982	2,141 ±0,201
34,599±0,009	3,02220	817±526	0,829±0,248
35,046±0,003	2,98484	127±19	0,123±0,015
35,464±0,003	2,95077	162±20	0,161±0,016

Tabela A.5: Tabelas com 2θ , d , área e FWHM dos difratogramas das amostras de FePO_4 processadas em 1,5 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 1,5 GPa/300°/2 horas minutos obtidos com radiação síncrotron (ver figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20).

Pó de Partida	1,5 GPa / T ambiente / 30 minutos	1,5 GPa / 300°C / 30 minutos
Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)
84,4	83,4	83,2
100,0	99,4	99,6
122,3	121,6	121,4
163,0	162,6	162,7
198,6	187,0	187,0
250,6	197,3	197,9
279,5	251,4	250,0
300,5	278,9	281,3
391,4	299,5	390,1
416,0	389,9	415,2
438,0	414,4	430,0
464,5	429,8	437,7
592,6	437,1	461,4
650,8	465,0	549,0
1013,6	549,9	589,9
1055,6	590,4	652,0
1085,4	645,4	945,4
1173,4	659,1	1013,7
		1053,9
		1097,5
		1145,3
		1173,8

Tabela A.6: Tabelas com os valores dos deslocamentos Raman (incerteza $\approx \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$) do pó de partida do FePO_4 e das amostras de FePO_4 processadas à 1,5 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 1,5 GPa/300°/2 horas minutos.

2,5 GPa / T ambiente/ 30 minutos	2,5 GPa / 300°C/ 30 minutos	4 GPa / T ambiente/ 30 minutos	4 GPa / 300°C/ 30 minutos
Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			
83,6	73,2	82,2	82,2
99,4	83,0	119,8	119,4
122,1	120,9	163,9	163,6
162,9	163,1	186,3	186,9
186,9	189,2	285,9	286,4
198,4	249,1	443,3	314,2
250,2	285,5	550,2	452,8
284,5	390,6	657,3	550,5
390,5	415,9	903,0	582,1
415,4	438,3	945,9	649,5
429,4	550,5	1011,3	905,1
437,6	586,2	1052,0	946,0
459,3	652,6	1143,1	1008,6
550,7	906,6		1052,5
590,5	944,9		1144,2
654,0	1013,3		
903,8	1039,7		
946,1	1145,4		
1013,0	1181,2		
1051,3			
1086,9			
1144,2			
1175,4			

Tabela A.7: Tabelas com os valores dos deslocamentos Raman (incerteza $\approx \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$) das amostras de FePO₄ processadas à 2,5 GPa/temperatura ambiente/30 minutos, 2,5 GPa/300°/30 minutos, 4 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 4 GPa/300°/2 horas.

7,7 GPa / T ambiente / 30 minutos	7,7 GPa / 300°C/ 30 minutos
Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)
185,6	187,6
288,7	249,4
463,8	289,6
550,8	316,8
657,8	379,8
902,9	464,1
946,4	550,5
1027,8	589,4
1051,7	650,4
1147,2	900,7
	946,1
	1053,0
	1147,1
	1614,3
	1650,8

Tabela A.8: Tabelas com os valores dos deslocamentos Raman (incerteza $\approx \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$) das amostras de FePO₄ processadas à 7,7 GPa/temperatura ambiente/30 minutos e 7,7 GPa/300°/30 minutos.

Apêndice B

Refinamento estrutural

Na figura B.1 está o ajuste do difratograma obtido em laboratório da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença das fases *Cmcm* e berlinita. As informações sobre a estrutura *Cmcm* foram tomadas de Kinomura et al. (1976) e Frazer & Brown (1962). Nenhum parâmetro cristalográfico, além dos parâmetros de rede, foi liberado para refinamento durante o processo de ajuste. Na tabela B.1 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita e *Cmcm* obtidos após ajuste.

As posições dos máximos de difração das fases consideradas para o ajuste são representados por sequências de linhas verticais logo abaixo do difratograma, assim, a primeira fase na figura B.1 corresponde a fase berlinita de partida, a segunda fase é a *Cmcm* e a terceira fase é um artifício para conseguirmos descrever os picos adicionais que surgem associados ao $K\beta$ da fase *Cmcm*.

Na figura B.2 está o ajuste do difratograma obtido em laboratório da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença das fases berlinita, *Cmcm* e γ -Fe₂P₂O₇. As informações sobre a estrutura γ -Fe₂P₂O₇ estão na referência Parada et al. (2003). A primeira fase vista na figura B.2 corresponde a fase berlinita de partida, a segunda é a fase *Cmcm*, a terceira fase é o $K\beta$ da *Cmcm* e a quarta fase é o γ -Fe₂P₂O₇. Na tabela B.2 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita, *Cmcm* e γ -Fe₂P₂O₇ obtidos após ajuste.

Na figura B.3 está o ajuste do difratograma obtido em laboratório da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença das fases berlinita, *Cmcm* e α -Fe₂P₂O₇. As informações sobre a estrutura α -Fe₂P₂O₇ estão na referência Hoggins et al. (1983). A primeira fase vista na figura B.3 corresponde a fase berlinita de partida, a segunda é a fase *Cmcm*, a terceira fase é o $K\beta$ da *Cmcm* e a quarta fase é o α -Fe₂P₂O₇. Na tabela B.3 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita, *Cmcm* e α -Fe₂P₂O₇ obtidos após ajuste.

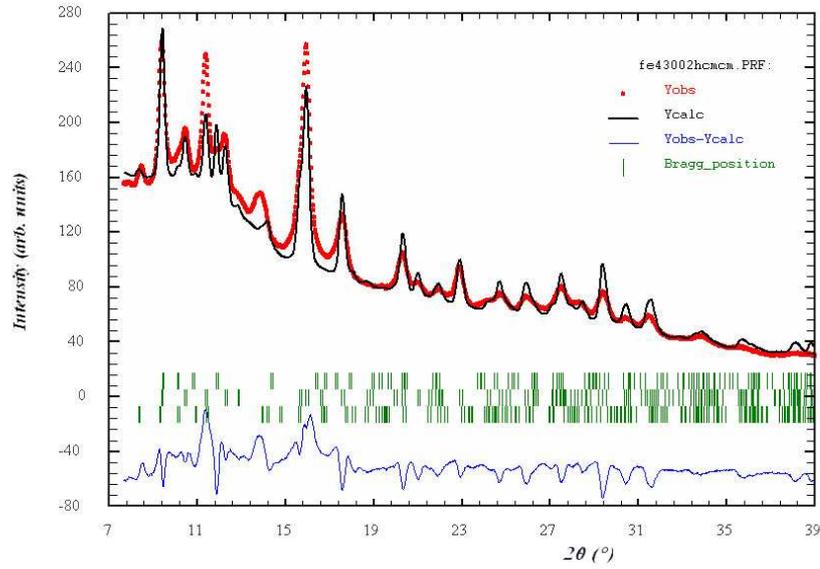


Figura B.1: Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase $Cmcm$ e da fase berlinita do $FePO_4$.

	Parâmetros de Rede (Å)			$R_B(\%)$	Fração de cada componente (%)
	a	b	c		
Berlinita $FePO_4$ (Ng & Calvo, 1975)	5,036	5,036	11,255		
Berlinita $FePO_4$ (Parâmetros obtidos no ajuste)	4,984	4,984	11,358	24,8	22,80
$Cmcm$ (Kinomura et al, 1976)	5,227	7,770	6,322		
$Cmcm$ (Parâmetros obtidos no ajuste)	5,212	7,791	6,340	37,8	77,20

Tabela B.1: Refinamento da estrutura $Cmcm$.

Na figura B.4 está o ajuste do difratograma obtido em laboratório da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença das fases berlinita, $Cmcm$ e β - $Fe_3(P_2O_7)_2$. As informações sobre a estrutura β - $Fe_3(P_2O_7)_2$ estão na referência Ijjaali et al. (1991). A primeira fase vista na figura B.4 corresponde a fase berlinita de partida, a segunda é a fase $Cmcm$, a terceira fase é o $K\beta$ da $Cmcm$ e a quarta fase é o β - $Fe_3(P_2O_7)_2$. Na

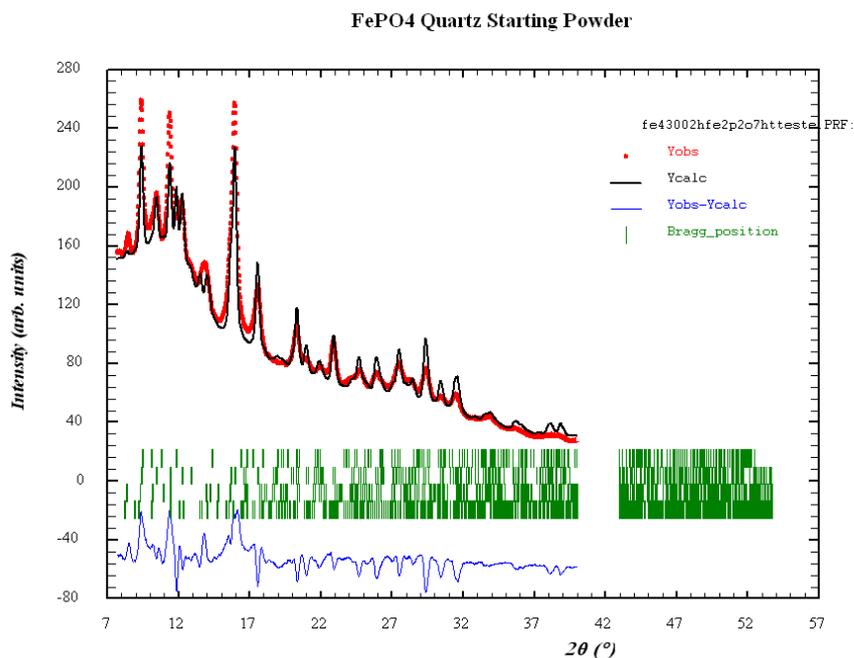


Figura B.2: Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase *Cmcm*, da fase berlinita do FePO₄ e da fase γ -Fe₂P₂O₇.

	Parâmetros de Rede (Å)			R _B (%)	Fração de cada componente (%)
	a	b	c		
Berlinita FePO ₄ (Parâmetros obtidos no ajuste)	4,984	4,984	11,358	29,0	14,62
<i>Cmcm</i> (Parâmetros obtidos no ajuste)	5,212	7,791	6,340	32,7	65,74
γ -Fe ₂ P ₂ O ₇ (Parada et al, 2003)	4,467	9,896	5,208	36,6	19,64

Tabela B.2: Refinamento da estrutura γ -Fe₂P₂O₇.

tabela B.4 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita, *Cmcm* e β -Fe₃(P₂O₇)₂ obtidos após ajuste.

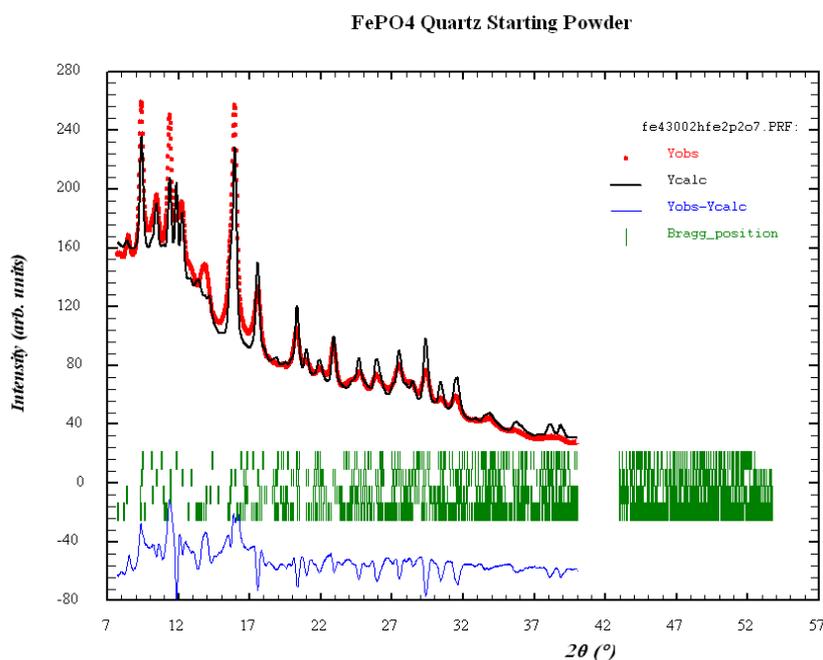


Figura B.3: Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase *Cmcm*, da fase berlinita do FePO₄ e da fase α -Fe₂P₂O₇.

	Parâmetros de Rede (Å)			R _B (%)	Fração de cada componente (%)
	a	b	c		
Berlinita FePO ₄ (Parâmetros obtidos no ajuste)	4,984	4,984	11,358	22,4	20,49
<i>Cmcm</i> (Parâmetros obtidos no ajuste)	5,212	7,791	6,340	35,0	69,66
α -Fe ₂ P ₂ O ₇ (Hoggins et al, 1983)	6,649	8,484	4,488	42,0	9,85

Tabela B.3: Refinamento da estrutura α -Fe₂P₂O₇.

Na figura B.5 está o ajuste do difratograma obtido em laboratório da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença das fases berlinita, *Cmcm* e FeWO₄. As informações sobre a estrutura FeWO₄ estão na referência (Ulku, 1967). A primeira fase

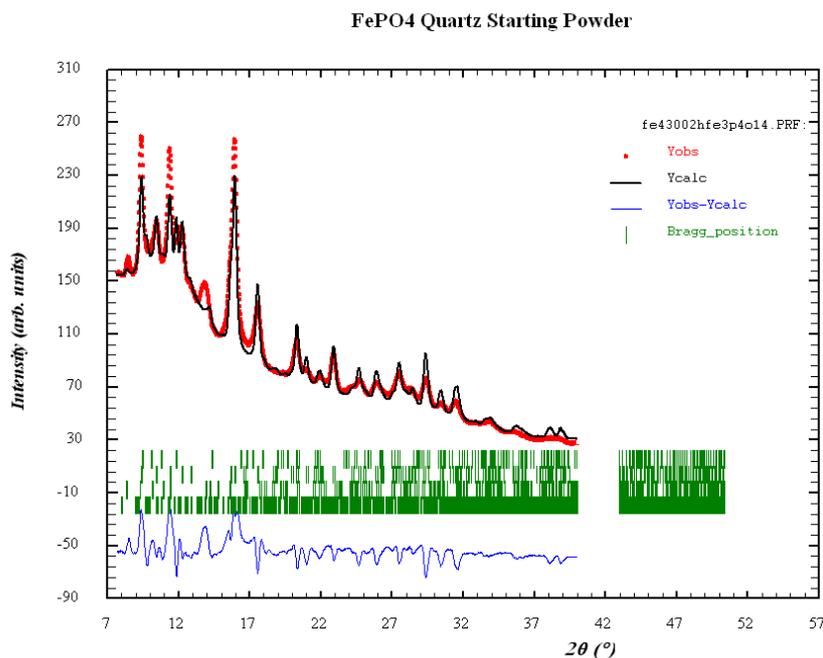


Figura B.4: Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase *Cmcm*, da fase berlinita do FePO₄ e da fase β -Fe₃(P₂O₇)₂.

	Parâmetros de Rede (Å)			R _B (%)	Fração de cada componente (%)
	a	b	c		
Berlinita FePO ₄ (Parâmetros obtidos no ajuste)	4,984	4,984	11,358	25,4	17,09
<i>Cmcm</i> (Parâmetros obtidos no ajuste)	5,212	7,791	6,340	29,0	79,51
β -Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₂ (Iijaali et al., 1991)	8,95	12,235	10,174	60,6	3,40

Tabela B.4: Refinamento da estrutura β -Fe₃(P₂O₇)₂.

vista na figura B.5 corresponde a fase berlinita de partida, a segunda é a fase *Cmcm*, a terceira fase é o *K* β da *Cmcm* e a quarta fase é o FeWO₄. Na tabela B.5 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita, *Cmcm* e FeWO₄ obtidos após ajuste.

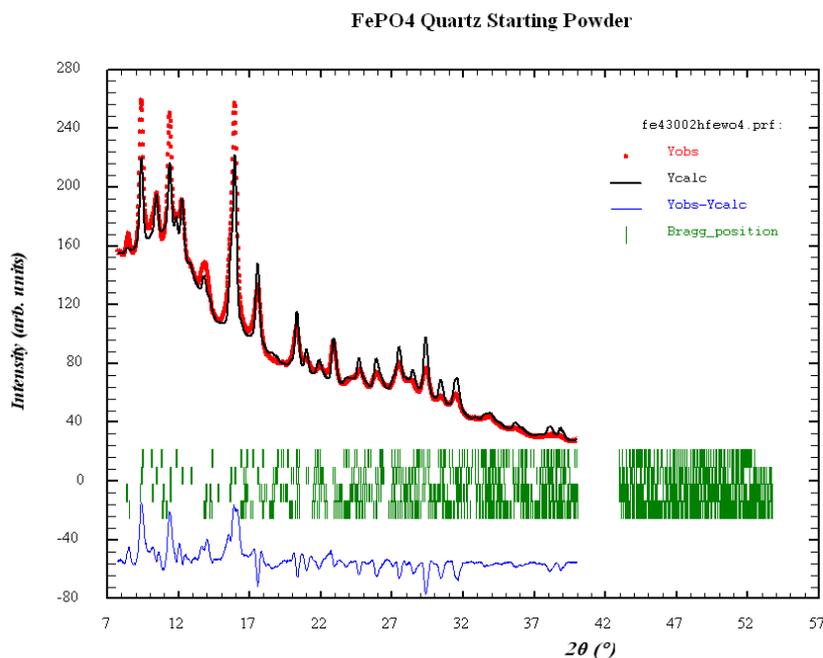


Figura B.5: Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase *Cmcm*, da fase berlinita do FePO₄ e da fase FeWO₄.

	Parâmetros de Rede (Å)			R _B (%)	Fração de cada componente (%)
	a	b	c		
Berlinita FePO ₄ (Parâmetros obtidos no ajuste)	4,984	4,984	11,358	67,8	3,06
<i>Cmcm</i> (Parâmetros obtidos no ajuste)	5,212	7,791	6,340	45,0	96,52
FeWO ₄ (Ulku, 1967)	4,776	5,730	4,981	61,7	0,42

Tabela B.5: Refinamento da estrutura FeWO₄.

Na figura B.6 está o ajuste do difratograma obtido em laboratório da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença das fases berlinita, *Cmcm* e ZnSO₄. As informações sobre a estrutura ZnSO₄ foram encontrados no endereço eletrônico

“<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>” do *American Mineralogist Crystal Structure Database*. A primeira fase vista na figura B.6 corresponde a fase berlinita de partida, a segunda é a fase *Cmcm*, a terceira fase é o $K\beta$ da *Cmcm* e a quarta fase é o $ZnSO_4$. Na tabela B.6 estão os valores dos parâmetros de rede das fases berlinita, *Cmcm* e $ZnSO_4$ obtidos após ajuste.

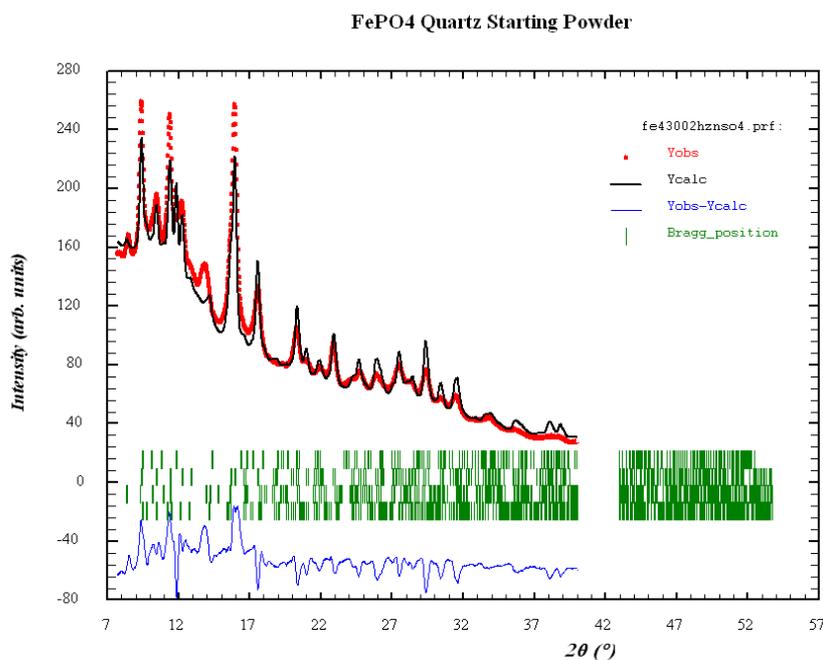


Figura B.6: Ajuste via FullProf do padrão de difração da amostra processada à 4 GPa/300°C/2 h, considerando a presença da fase *Cmcm*, da fase berlinita do FePO₄ e da fase ZnSO₄.

	Parâmetros de Rede (Å)			R _B (%)	Fração de cada componente (%)
	a	b	c		
Berlinita FePO ₄ (Parâmetros obtidos no ajuste)	4,984	4,984	11,358	18,2	18,40
<i>Cmcm</i> (Parâmetros obtidos no ajuste)	5,212	7,791	6,340	34,0	61,51
ZnSO ₄ http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php	8,604	6,746	4,774	36,8	20,09

Tabela B.6: Refinamento da estrutura ZnSO₄.

Apêndice C

Indexação

Sistema Monoclínico – Primeira possibilidade $a = 10,1591 \text{ \AA}$, $b = 6,3114 \text{ \AA}$, $c = 10,2678 \text{ \AA}$, $\beta = 91,491^\circ$, Volume = $65,813 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ Zero-Shift: 0,0429 na escala 2θ								
h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	$d_{\text{OBS}} - d_{\text{CAL}}$	$2\theta_{\text{OBS}}$ $\lambda = 1,7974 \text{ \AA}$	$2\theta_{\text{CAL}}$	DIF, 2θ
2	0	0	5,14131	5,14299	-0,00168	20,134 $\pm 0,024$	20,127	0,007
1	0	-2	4,61002	4,60782	0,00220	22,483 $\pm 0,018$	22,494	-0,011
0	1	2	3,96616	3,96270	0,00346	26,193 $\pm 0,024$	26,216	-0,023
1	1	2	3,67167	3,67219	-0,00052	28,336 $\pm 0,007$	28,332	0,004
3	0	1	3,22135	3,22130	0,00004	32,399 $\pm 0,007$	32,399	0,000
2	1	-2	3,16772	3,16855	-0,00083	32,963 $\pm 0,018$	32,954	0,009
0	2	1	3,02025	3,01719	0,00306	34,622 $\pm 0,008$	34,658	-0,036
1	2	0		3,01999	0,00026		34,625	-0,003
0	2	2	2,68052	2,68311	-0,00259	39,178 $\pm 0,032$	39,139	0,039
2	1	3	2,55689	2,55637	0,00052	41,156 $\pm 0,017$	41,165	-0,009

Tabela C.1: Indexação feita com o programa Dicvol da fase de alta pressão que surge na amostra a 1,5 GPa/300°C/2 h.

Sistema Monoclínico – Segunda possibilidade									
a = 6,4663 Å, b = 10,5066 Å, c = 9,4935 Å, β = 94,684°, Volume = 64,282 x 10 ⁻²³ cm ³									
Zero-Shift: -0,0099 na escala 2θ									
h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	d _{OBS} -d _{CAL}	2θ _{OBS} λ = 1,7974 Å	2θ _{CAL}	DIF, 2θ	
1	0	1	5,14131	5,13248	0,00883	20,134 ± 0,024	20,169	- 0,035	
1	1	1	4,61002	4,61145	-0,00143	22,483 ± 0,018	22,476	0,007	
2	0	-1	3,96616	3,97003	-0,00387	26,193 ± 0,024	26,167	0,026	
1	2	1	3,67167	3,67084	0,00083	28,336 ± 0,007	28,343	-0,007	
2	0	1		3,67201	-0,00034		28,333	0,003	
0	0	2	3,22135	3,22140	-0,00005	32,399 ± 0,007	32,398	0,001	
2	2	-1	3,16772	3,16713	0,00059	32,963 ± 0,018	32,969	-0,006	
3	1	0	3,02025	3,01992	0,00032	34,622 ± 0,008	34,626	-0,004	
2	1	-2	2,68052	2,67836	0,00216	39,178 ± 0,032	39,211	-0,033	
3	2	-1	2,55689	2,55757	-0,00068	41,156 ± 0,017	41,144	0,012	

Tabela C.2: Indexação feita com o programa Dicvol da fase de alta pressão que surge na amostra a 1,5 GPa/300°C/2 h.

Sistema Monoclínico – Terceira possibilidade									
a = 12,7586 Å, b = 5,1470 Å, c = 9,7038 Å, β = 124,487°, Volume = 52,524 x 10 ⁻²³ cm ³									
Zero-Shift: -0,0508 na escala 2θ									
H	k	l	d _{obs}	d _{cal}	d _{OBS} -d _{CAL}	2θ _{OBS} λ = 1,7974 Å	2θ _{CAL}	DIF, 2θ	
0	1	0	5,14131	5,13411	0,00720	20,134 ± 0,024	20,163	-0,029	
1	1	0	4,61002	4,61263	-0,00261	22,483 ± 0,018	22,470	0,013	
3	0	-2	3,96616	3,97254	-0,00638	26,193 ± 0,024	26,150	0,043	
2	1	0	3,67167	3,67166	0,00001	28,336 ± 0,007	28,336	0,000	
2	0	-3	3,22135	3,22138	-0,00003	32,399 ± 0,007	32,399	0,000	
4	0	-2	3,16772	3,16556	0,00216	32,963 ± 0,018	32,986	-0,023	
1	0	-3	3,02025	3,01998	0,00027	34,622 ± 0,008	34,625	-0,003	
3	1	-3	2,68052	2,68234	-0,00182	39,178 ± 0,032	39,150	0,028	
2	0	2	2,55689	2,55731	-0,00043	41,156 ± 0,017	41,149	0,007	

Tabela C.3: Indexação feita com o programa Dicvol da fase de alta pressão que surge na amostra a 1,5 GPa/300°C/2 h.

Sistema Monoclínico – Quarta possibilidade								
$a = 8,5604 \text{ \AA}$, $b = 10,4677 \text{ \AA}$, $c = 5,2832 \text{ \AA}$, $\beta = 103,825^\circ$, Volume = $45,971 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$								
Zero-Shift: 0,0511 na escala 2θ								
h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	$d_{\text{OBS}} - d_{\text{CAL}}$	$2\theta_{\text{OBS}}$ $\lambda = 1,7974 \text{ \AA}$	$2\theta_{\text{CAL}}$	DIF, 2θ
0	0	1	5,14131	5,14308	-0,00176	20,134 $\pm 0,024$	20,127	0,007
0	1	1	4,61002	4,61704	-0,00701	22,483 $\pm 0,018$	22,448	0,035
1	0	1	3,96616	3,97053	-0,00436	26,193 $\pm 0,024$	26,164	0,029
0	2	1	3,67167	3,67016	0,00151	28,336 $\pm 0,007$	28,348	-0,012
1	3	0	3,22135	3,22223	-0,00088	32,399 $\pm 0,007$	32,390	0,009
1	2	1	3,16772	3,16419	0,00353	32,963 $\pm 0,018$	33,001	-0,038
2	2	-1	3,02025	3,01974	0,00051	34,622 $\pm 0,008$	34,628	-0,006
3	1	0	2,68052	2,68192	-0,00140	39,178 $\pm 0,032$	39,157	0,021
1	1	-2	2,55689	2,55819	-0,00130	41,156 $\pm 0,017$	41,134	0,022

Tabela C.4: Indexação feita com o programa Dicvol da fase de alta pressão que surge na amostra a 1,5 GPa/300°C/2 h.

Referências

- [1] ALIOUANE, N.; BADECHE, T.; GAGOU, Y.; NIGRELLI, E.; GREGOIRE, P. S. Synthesis and Phase Transitions of Iron Phosphate. **Ferroelectrics**, v. 241, p. 255–262, 2000.
- [2] ALIOUANE, N.; GAGOU, Y.; ELKAIM, E.; LAURIAT, J. P.; BADECHE, T.; GREGOIRE, P. S. Structural Evolution of Iron Phosphate as a Function of Temperature. **Ferroelectrics**, v. 269, p. 279–284, 2002.
- [3] ALLEN, J. L.; JOW, T. R.; WOLFENSTINE, J. Kinetic Study oh the Electrochemical FePO_4 to LiFePO_4 Phase Transition. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 2108–2111, 2007.
- [4] ALMEIDA, F. J. M. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio de aquecimento em fornos de microondas**: Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2006.
- [5] ALPTEKIN, G.O.; HERRING, A.M.; WILLIAMSON, D.L.; OHNO, T.R.; MCCORMIC, R.L. Methane Partial Oxidation by Unsupported and Silica Supported Iron Phosphate Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 104–112, 1999.
- [6] ANDERSSON, A. S.; KALSKA, B.; HÄGGSTRÖM, L.; THOMAS, J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. **Solid State Ionics**, v. 130, p. 41–52, 2000.
- [7] ARORA, A. K. Pressure-induced amorphization. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCHOOL OF PHYSICS “ENRICO FERMI”: HIGH PRESSURE PHENOMENA, v. 1, Villa Monastero, p. 545–560, 2001.
- [8] BADRO, J.; GILLET, P.; BARRAT, J. L. Melting and pressure-induced amorphization of quartz. **Europhysics Letters**, v. 42, p. 643–648, 1998.
- [9] BASTIDE, J. P. Systématique simplifiée des composés ABX_4 ($X = O^{-2}, F^{-}$) et evolution possible de leurs structures cristallines sous pression. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 71, p. 115–120, 1987.

- [10] BATTLE, P. D.; GIBB, T. C.; HU, G.; MUNRO, D. C.; ATTFIELD, J. P. The Magnetic Properties of the High Pressure Phase of Ferric Phosphate, FePO_4 -II. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 65, p. 343–350, 1986.
- [11] BONNET, P.; MILLET, J. M. M. Catalytic Properties of Iron Phosphate-Based Catalysts Containing $\text{Fe}_2(\text{PO}_3\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7$ and α - or β - $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ in the Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 161, p. 198–205, 1996.
- [12] BONNET, P.; MILLET, J. M. M.; LECLERCQ, C.; VÉDRINE, J. C. Study of a New Iron Phosphate Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 158, p. 128–141, 1996.
- [13] BUNDY, F. P. Ultra-High Pressure Apparatus. **Physics Reports**, v. 167, p. 133–176, Feb. 1988.
- [14] BURBA, C. M.; FRECH, R. Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO_4 , NaFePO_4 , and FePO_4 compounds. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 65, p. 44–50, 2006.
- [15] BUSTINGORRY, S.; JAGLA, E. A. Mechanical versus thermodynamical melting in pressure-induced amorphization: The role of defects. **Physical Review B**, v. 69, p. 064110–1–064110–7, 2004.
- [16] COHEN, M. H.; IÑIGUEZ, J.; NEATON, J. B. Flat branches and pressure amorphization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 602, p. 307–310, 2002.
- [17] DOMPABLO, M. E. A.; AMORES, J. M. G.; AZCONDO, M. T.; ALVARADO, F. G.; AMADOR, U. Towards innovative electrode materials obtained by high-pressure: Experimental and computational study of HP- FePO_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1243–1247, 2006.
- [18] ELBOUAANANI, L.K.; MALAMAN, B.; GÉRARDIN, R.; IJJAALI, M. Crystal Structure Refinement and Magnetic Properties of $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ Studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, p. 412–420, 2002.
- [19] FRAZER, B. C.; BROWN, J. P. Antiferromagnetic Structure of CrVO_4 and the Anhydrous Sulfates of Divalent Fe, Ni, and Co. **Physical Review**, v. 125, p. 1283–1291, 1962.
- [20] FUKUNAGA, O.; YAMAOKA, S. Phase Transformations in ABO_4 Type Compounds Under High Pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 5, p. 167–177, 1979.

- [21] GADGIL, M. M.; KULSHRESHTHA, S. K. Study of FePO₄ Catalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 111, p. 357–364, 1994.
- [22] GILLET, P.; BADRO, J.; VARREL, B.; MCMILLAN, P. F. High-Pressure behavior in α -AlPO₄: Amorphization and the memory-glass effect. **Physical Review B**, v. 51, p. 11262–11269, 1995.
- [23] GLEITZER, C. Anhydrous iron phosphates and oxyphosphates. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 77–91, 1991.
- [24] GOGOTSI, Y.; MILETICH, T.; GARDNER, M.; ROSENBERG, M. Microindentation device for *in situ* study of pressure-induced phase transformations. **Review of Scientific Instruments**, v. 70, p. 4612–4617, 1999.
- [25] GOGOTSI, Y. G.; KAILER, A.; NICKEL, K. G. Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations. **Materials Research Innovations**, v. 1, p. 3–9, 1997.
- [26] GOIFFON, A.; JUMAS, J. C.; PHILIPPOT, E. Anhydrous iron phosphates and oxyphosphates. **Revue de chimie minerale v1 1964-v24 1987, then became European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 99–110, 1986.
- [27] GRIMM, H.; DORNER, B. On The Mechanism of the α - β Phase Transformation of Quartz. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 36, n. 5, p. 407–413, Mar 1975.
- [28] GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A.; SYASSEN, K.; ADLER, P.; MEZOUAR, M. A New Polymorph of ZrW₂O₈ Synthesized at High Pressures and High Temperatures. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4255–4259, 2001.
- [29] HAINES, J.; CAMBON, O. The effects os pressure, temperature and composition on the crystal structure of α -quartz homeotypes. **Z. Kristallogr**, v. 17, p. 314–323, Dec 2004.
- [30] HAINES, J.; CAMBON, O.; HULL, S. A neutron diffraction study of quartz-type FePO₄: high-temperature behavior and α - β phase transition. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 218, p. 193–200, 2003.
- [31] HAINES, J.; LÉGER, J. M.; GORELLI, F.; HANFLAND, M. Crystalline Post-Quartz Phase in Silica at High Pressure. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 155503–1–155503–4, Oct. 2001.
- [32] HANS, F. **The mossbauer effect**: New York: W.A. Benjamin, 1962.

- [33] HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. V. **Silica. Physical Behaviour, Geochemistry and materials applications. Reviews in Mineralogy v. 29:** Mineralogical Society for America, 1994.
- [34] HEMLEY, R. J. **Ultrahigh-pressure mineralogy. Reviews in Mineralogy v. 37:** Mineralogical Society for America, 1998.
- [35] HEMLEY, R. J.; JEPHCOAT, A. P.; MAO, H. K.; MING, L. C.; MANGHNANI, M. H. Pressure-induced amorphization of crystalline silica. **Nature**, v. 334, p. 52–54, 1988.
- [36] HOGGINS, J. T.; SWINNEA, J. S.; STEINFINK, H. Crystal Structure of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 47, p. 278–283, 1983.
- [37] HUNT, A.; CHING, W. Y.; CHIANG, Y. M.; MOEWES, A. Electronic structures of LiFePO_4 and FePO_4 studied using resonant inelastic x-ray scattering. **Physical Review B**, v. 73, p. 205120–1–205120–10, 2006.
- [38] IJJAALI, M.; VENTURINI, R.; GERARDIN, B.; MALAMAN, B.; GLEITZER, C. Synthesis, structure and physical properties of a mixed-valence iron diphosphate $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: first example of trigonal prismatic Fe^{2+} com O^{2-} -ligands. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 983–998, 1991.
- [39] JAYARAMAN, A.; WOOD, D. L.; MAINES, R. G. High-pressure Raman study of the vibrational modes in AlPO_4 e SiO_2 (α -quartz). **Physical Review B**, v. 35, p. 8316–8321, 1987.
- [40] JOSHI, K. D.; SURESH, N.; JYOTI, G.; KULSHRESHTHA, S. K.; SIKKA, S. K. Shock wave induced phase transition in α - FePO_4 . **Shock Waves**, v. 8, p. 173–176, 1998.
- [41] KINOMURA, N.; SHIMADA, M.; KOIZUMI, M. Synthesis of a High Pressure Phase of FePO_4 . **Materials Research Bulletin**, v. 11, p. 457–460, 1976.
- [42] KRUGER, M. B.; JEANLOZ, R. Memory Glass: An Amorphous Material Formed from AlPO_4 . **Science**, v. 249, p. 647–649, 1990.
- [43] LAFFONT, L.; DELACOURT, C.; WU, M. Y.; KOOYMAN, P.; MASQUELIER, C.; TARASCON, J. M. Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 5520–5529, 2006.
- [44] LNLS, . **Manual Linha XRD1 Guia do Usuário 7.2p:** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2008.

- [45] LYAPIN, A. G.; BRAZHKIN, V. V. Pressure-induced lattice instability and solid-state amorphization. **Physical Review B**, v. 54, p. 12036–12048, 1996.
- [46] MANJÓN, F. J.; ERRANDONEA, D.; LÓPEZ-SOLANO, J.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; RADESCU, S.; MUJICA, A.; MUÑOZ, A.; GARRO, N.; PELLICER-PORRES, J.; SEGURA, A.; FERRER-ROCA, CH.; KUMAR, R. S.; TSCHAUNER, O.; AQUILANTI, G. Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO_4 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Eu}$) binary oxides. II: Towards a systematic understanding. **Physica Status Solidi (b)**, v. 244, n. 1, p. 295–302, 2007.
- [47] MEADE, C.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K. High-Pressure X-Ray Diffraction of SiO_2 Glass. **Physical Review Letters**, v. 69, p. 1387–1390, 1992.
- [48] MICOULAUT, M. Structure of densified amorphous germanium dioxide. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. L131–L138, 2004.
- [49] MILLER, J.E.; GONZALES, M.M.; EVANS, L.; SAULT, A.G.; ZHANG, C.; RAO, R.; WHITWELL, G.; MAITI, A.; SMITH, D.K. Oxidative dehydrogenation of ethane over iron phosphate catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 231, p. 281–292, 2002.
- [50] MING, L. C.; NAKAMOTO, Y.; ENDO, S.; CHIO, C. H.; SHARMA, S. K. Phase transformations of α -cristobalite GaPO_4 at pressure up to 52 GPa. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 425202, 2007.
- [51] MITTAL, R.; CHAPLOT, S. L.; KOLESNIKOV, A. I.; LOONG, C.-K.; JAYAKUMAR, O. D.; KULSHRESHTHA, S. K. Inelastic neutron scattering, lattice dynamics, and synchrotron x-ray diffraction study of FePO_4 . **Phys. Rev. B**, v. 66, n. 17, p. 174304, Nov 2002.
- [52] MUNEYAMA, E.; KUNISHIGE, A.; OHDAN, K.; AI, M. Reduction and Reoxidation of Iron Phosphate and Its Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid. **Journal of Catalysis**, v. 158, p. 378–384, 1996.
- [53] MURLI, C.; SHARMA, S. M.; KULSHRESHTHA, S. K.; SIKKA, S. K. High pressure study of phase transitions in α - FePO_4 . **Pramana - Journal of Physics**, v. 49, p. 285–291, Sept. 1997.
- [54] NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 2739–2747, 1979.
- [55] NG, H. N.; CALVO, C. Refinement of the Crystal Structure of the Low-quartz Modification of Ferric Phosphate. **Canadian journal of chemistry / Journal canadien de chimie**, v. 53, n. 14, p. 2064–2067, Feb 1975.

- [56] OKADA, S.; YAMAMOTO, T.; OKAZAKI, Y.; YAMAKI, J.; TOKUNAGA, M.; NISHIDA, T. Cathode properties of amorphous and crystalline FePO₄. **Journal of Power Sources**, v. 146, p. 570–574, 2005.
- [57] PARADA, C.; PERLES, J.; PUCHE, R. S.; VALERO, C. R.; SNEJKO, N. Crystal Growth, Structure, and Magnetic Properties of New Polymorph of Fe₂P₂O₇. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3347–3351, 2003.
- [58] PASTERNAK, M. P.; ROZENBERG, G. K.; MILNER, A. P.; AMANOWICZ, M.; ZHOU, T.; SCHWARZ, U.; SYASSEN, K.; DEAN TAYLOR, R.; HANFLAND, M.; BRISTER, K. Pressure-Induced Concurrent Transformation to an Amorphous and Crystalline Phase in Berlinite-Type FePO₄. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, n. 22, p. 4409–4412, Dec 1997.
- [59] PASTERNAK, M. P.; ROZENBERG, G. KH.; MILNER, A. P.; AMANOWICZ, M.; BRISTER, K. E.; TAYLOR, R. D. Pressure-induced amorphization of antiferromagnetic FePO₄. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 183, p. 185–187, 1998.
- [60] PEREIRA, A. S.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. Raman spectroscopy as a probe for *in situ* studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, p. 578–586, 2003.
- [61] PEROTTONI, C. A.; JORNADA, A. H. Artigo de Revisão Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 17, p. 39–52, June 2004.
- [62] PHILIPPOT, E.; GOIFFON, A.; IBANEZ, A.; PINTARD, M. Structure Deformations and Existence of the α - β Transition in MXO_4 Quartz-like Materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 110, n. 2, p. 356–362, Jun 1994.
- [63] PIERMARINI, G. J. High Pressure X-Ray Crystallography With the Diamond Cell at NIST/NBS. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. , p. 889–920, 2001.
- [64] POLIAN, A.; GRIMSDITCH, M.; PHILIPPOT, E. Memory Effects in Pressure Induced Amorphous AlPO₄. **Physical Review Letters**, v. 71, p. 3143–3145, 1993.
- [65] PONYATOVSKY, E. G.; BARKALOV, O. I. Pressure-induced amorphous phases. **Materials Science Reports**, v. 8, p. 147–191, 1992.
- [66] PORRES, J. P.; SAITTA, A. M.; POLIAN, A.; ITIÉ, J. P.; HANFLAND, M. Six-fold-coordinated phosphorus by oxygen in AlPO₄ quartz homeotype under high pressure. **Nature Materials**, v. 6, p. 698–702, 2007.

- [67] RAY, C.S.; FANG, X.; KARABULUT, M.; MARASINGHE, G.K.; DAY, D.E. Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, p. 1–16, 1999.
- [68] ROBESON, J. L.; WINTERS, R. R.; HAMMACK, W. S. Pressure-Induced Transformations of the Low-Cristobalite Phase of GaPO₄. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 12, p. 1644–1647, 1994.
- [69] ROKITA, M.; HANDKE, M.; MOZGAWA, W. The AlPO₄ polymorphs structure in the light of Raman and IR spectroscopy studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 555, p. 351–356, 2000.
- [70] SCACCIA, S.; CAREWSKA, M.; BARTOLOMEO, A.; PROSINI, P. P. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, v. 383, p. 145–152, 2002.
- [71] SERGHIOU, G. C.; ROBERT, R. W.; HAMMACK, W. S. Pressure-Induced Amorphization and Reduction of T-Nb₂O₅. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 3311–3314, 1992.
- [72] SHARMA, S. M.; GARG, N.; SIKKA, S. K. High-pressure phase transformation in α -AlPO₄: an X-ray-diffraction investigation. **Journal of Physics. Condensed Matter**, v. 12, p. 6683–6692, 2000a.
- [73] SHARMA, S. M.; GARG, N.; SIKKA, S. K. High-pressure x-ray-diffraction study of AlPO₄. **Physical Review B**, v. 62, p. 8824–8827, 2000b.
- [74] SHARMA, S. M.; SIKKA, S. K. Pressure Induced Amorphization of Materials. **Progress in Materials Science**, v. 40, p. 1–77, 1996.
- [75] SIKKA, S. K. Negative thermal expansion and its relation to high pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. S1033–S1039, 2004.
- [76] SOLANO, L. J.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; RADESCU, S.; MUJICA, A.; MUÑOZ, A.; ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F. J.; PELLICER-PORRES, J.; GARRO, N.; SEGURA, A.; FERRER-ROCA, CH.; KUMAR, R. S.; TSCHAUNER, O.; AQUILANTI, G. Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO₄ (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) binary oxides. I: A review of recent *ab initio* calculations, ADXRD, XANES, and Raman studies. **Physica Status Solidi (b)**, v. 244, n. 1, p. 325–330, 2007.
- [77] SONG, Y.; SHOUFENG, Y.; ZAVALIJ, P. Y.; WHITTINGHAM, M. S. Temperature-dependent properties of FePO₄ cathode materials. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 1249–1257, 2002a.

- [78] SONG, Y.; ZAVALIJ, P. Y.; SUZUKI, M.; WHITTINGHAM, M. S. New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 5778–5786, 2002b.
- [79] SOWA, H. The crystal structure of GaPO_4 at high pressure. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 209, p. 954–960, 1994.
- [80] SPEEDY, R. J. Models for the amorphization of compressed crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, p. 10907–10918, 1996.
- [81] SRILAKSHMI, C.; LINGAIAH, N.; NAGARAJU, P.; PRASAD, P. S. S.; NARAYANA, K. V.; MARTIN, A.; LÜCKE, B. Studies on bulk metal phosphate catalysts for the ammoxidation of 2-methylpyrazine. **Applied Catalysis A**, v. 309, p. 247–253, 2006.
- [82] TETER, D. M.; RUSSEL, J. H. High Pressure Polymorphism in Silica. **Physical Review Letters**, v. 80, p. 2145–2148, 1998.
- [83] TSE, J. S.; KLUG, D. D.; RLPMEESTER, J. A.; DESGRENIERS, S.; LAGAREC, K. The role of non-deformable units in pressure-induced reversible amorphization of clathrasils. **Nature**, v. 369, p. 724–727, 1994.
- [84] ULKU, V. D. Untersuchungen zur Kristallstruktur und magnetischen Struktur des Ferberits FeWO_4 . **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 124, p. 192–219, 1967.
- [85] UMEMOTO, K.; WENTZCOVITCH, R. M.; BARONI, S.; GIRONCOLI, S. Anomalous Pressure-Induced Transition(s) in Ice XI. **Physical Review Letters**, v. 92, p. 105502–1–105502–4, 2004.
- [86] VARGA, T. **Synthesis and characterization of some low and negative expansion materials**: Tese de Doutorado - Georgia Institute of Technology - Georgia, 2005.
- [87] VILLANUEVA, A. E. L. **Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões**: Dissertação de Mestrado - Instituto de Física - UFRGS, 2003.
- [88] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**: Oxford Science Publications, 1993.
- [89] YU, D.; WU, C.; KONG, Y.; XUE, N.; GUO, X.; DING, W. Structural and Catalytic Investigation of Mesoporous Iron Phosphate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 14394–14399, 2007.
- [90] ZAGHIB, K.; JULIEN, C. M. Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate. **Journal of Power Sources**, v. 142, p. 279–284, 2005.