



Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Departamento do Curso de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Propriedades Vibracionais dos Teluretos de Sódio (Na_2TeO_3) e Prata (Ag_2TeO_3) em Condições Extremas de Temperatura

Teresina - Piauí - Brasil

Novembro de 2018

Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Departamento do Curso de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Francisco das Chagas Silva Santos

Propriedades Vibracionais dos Teluretos de Sódio (Na_2TeO_3) e Prata (Ag_2TeO_3) em Condições Extremas de Temperatura

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPI como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Cleânio da Luz Lima

Teresina - Piauí - Brasil

Novembro de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

S237p Santos, Francisco das Chagas Silva.
Propriedades vibracionais dos teluretos de sódio (Na_2TeO_3) e prata (Ag_2TeO_3) em condições extremas de temperatura / Francisco das Chagas Silva Santos. – Teresina: 2018.
59 f. il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima.

1. Espectroscopia Raman. 2. Espectroscopia Infravermelho. 3. Telureto de Sódio. 4. Telureto de Prata. I. Título.

CDD 530.41

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes CRB3-1461

Propriedades Vibracionais dos Teluretos de Sódio (Na_2TeO_3) e Prata (Ag_2TeO_3) em Condições Extremas de Temperatura

Francisco das Chagas Silva Santos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPI como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Cleânio da Luz Lima

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima (Orientador)

Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar (UFPI)

Prof^a. Dr^a. Gardênia de Sousa Pinheiro (UFPI)

Prof. Dr. Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo (PUC - RJ)

Aprovada em 07/11/2018

“Take care in what you do and say”.

IJAHMAN LEVI

“Regozijem-se a paz amorosa e a fraternidade de Deus estão aqui”.

Fraternidade Branca

Dedicatória

A toda minha família!

À Antonia Farias, minha querida companheira, que está sempre ao meu lado!

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus e em segundo a minha família pelo apoio e carinho que recebi em todos os momentos.

Aos meus pais, Francisco Florindo dos Santo e Joaquina Ribeiro da Silva Santos agradeço por tudo que fizeram para o aperfeiçoamento da minha personalidade. Sou e serei eternamente grato a estas pessoas com poucos estudos, mas com bastante dignidade, simplicidade e caráter. Aos meus irmãos e irmãs: Silvestre, Cláudio Silva, Julio Cezar, Raimundo Nonato (in memoria), Maria do Carmo, Maria Ines, Maria Creusa, Maria das Dores, Francisca das Chagas e Lindalva. A todos os meus sobrinhos e sobrinhas, meus cunhados e cunhadas, minhas avós e meus avôs. Muitíssimo obrigado por tudo e feliz por fazer parte desta grande e unida família.

À Antonia Farias dos Santos, minha querida companheira e esposa, agradeço pela força e paciência nos momentos embaraçosos. Serei eternamente grato a você por tudo. Saiba que você é uma pessoa muitíssimo especial em minha vida e que sempre estaremos cuidando um do outro.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima, agradeço pela: paciência, orientação, compreensão na minha fase inicial de adaptação à pesquisa em Física. Pela amizade e as disciplinas das quais fui seu aluno. Muitíssimo obrigado!

À professora Maria Alice Rodrigues (minha outra mãe), por ser a primeira pessoa a mostrar-me o mundo das ciências. Pela mãe e pessoa que é, pois mesmo cuidando de todos os seus filhos pequenos, ministrava aulas, zelava a escola e fazia a merenda. Além disto, era a diretora e responsável por toda a pequena escola, que era coberta de palha e de chão de terra batida.

Aos professores: Dr. José Pimentel de Lima, Dr. Manoel Jesus Memória Campelo, Ms. Carlos Alberto da Silva. Agradeço a todos pela grande contribuição que recebi de vocês durante esta jornada de estudos, em especial ao Pimentel. Muitíssimo obrigado!

Ao João Victor Barbosa Moura, Gislayllson Dias dos Santos Souza, Alexandre Silva Santos e Caique Diego de Abreu Lima. Em especial ao João Victor, pelas medidas que fez e as discussões que fizemos referente a elas. Muitíssimo obrigado!

A todo o corpo docente da Pós-Graduação em Física da UFPI, pelo espírito humanitário e pela magnífica forma de conduzir seus discentes ao mundo das ciências.

Ao professor José Luiz de Sousa, por sua grande contribuição na minha vida acadêmica e pessoal. Que Deus guie sempre seus passos. Muitíssimo obrigado por tudo!

À Marcelina Oliveira Costa, pela pessoa que é e por ter um coração cheio de bondade. “Que no baile desta vida a felicidade seja sempre seu par ...”. Muitíssimo obrigado, por tudo!

Aos meus amigos de turma e os da sala de estudos (famosa sala *two*): Ramiro, Brenda Rafaela, Alexandre Silva, Gil Marcos, Fernando Alves, Edmundo Alves, Marcos Paulo, Guilherme Brendo e Gessineide. Aos quais sou grato por grande ajuda concedida nos estudos. Muito obrigado, meus amigos!

A todos os amigos de graduação. Em especial ao Dr. Rhuiago Mendes de Oliveira e ao Ms. Moisés Silva Mota, pelas belas e animadas idas e voltas para a UESPI. Muitíssimo obrigado, meus amigos!

À Francisco Willames da Silva Andrade e ao Ms. Nairon de Vasconcelos Sousa, pela nossa boa amizade. Obrigadão, meus amigos!

Agradeço a todas e a todos os colegas desta longa e batalhada jornada de estudos, estou muito feliz.

À CAPES pelo auxílio financeiro durante a execução do curso e principalmente durante o período que estive na UFS em Sergipe. Muito obrigado!

RESUMO

Nessa dissertação, foram estudadas as propriedades vibracionais do telureto de sódio (Na_2TeO_3) e telureto de prata (Ag_2TeO_3) em Temperatura ambiente e com variação de Temperatura. Estes estudos foram realizados através de experimentos de difração de raios-X, espectroscopias infravermelho e Raman. Desta maneira, a estrutura cristalográfica do telureto de sódio foi identificada (por meio da difração de raios-X a Temperatura ambiente) como monoclínica com grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , $N^\circ 14$) e o telureto de prata apresentou-se incomensurável por apresentar baixa intensidade dos picos relativos aos planos. Entretanto, quando realizado o tratamento térmico do mesmo, o espectro Raman coincidiu com a fase monoclínica. Feito isto, os espectros Raman dos teluretos de sódio e prata são mostrados e descritos em uma variação de Temperatura compreendida entre 298 e 823 K. Para complementação e melhor entendimento, foi apresentada a teoria de grupos, coletado e descrito os espectros infravermelho e Raman em Temperatura ambiente, para estes teluretos. Foram observados experimentalmente 22 modos ativos no Raman e quatro modos no infravermelho para o Na_2TeO_3 em condições ambientes. Na evolução dos espectros Raman com Temperatura, três dos modos vibracionais encontrados desapareceram: um modo em aproximadamente 450 K (255 cm^{-1}) e os outros dois em torno de 700 K (168 e 362 cm^{-1}). Observamos ainda inversão de intensidade entre os dois primeiros picos (picos inicialmente abaixo de 100 cm^{-1}). Nas curvas $w \times T$ dos picos em função da Temperatura, observamos descontinuidades dos modos em ~ 700 K. Assim, podemos sugerir que o Na_2TeO_3 sofre uma mudança conformacional em ~ 450 K e uma transição de fase de primeira ordem em ~ 700 K durante o processo de aquecimento. Para o espectro Raman do telureto de prata em condições ambientes, constatamos um total de 12 modos vibracionais ativo no Raman e cinco no infravermelho. Analisando os espectros coletados durante o aquecimento da amostra, notamos descontinuidades nas bandas para as Temperaturas de 573 K e 700 K. Além disso, nota-se o desaparecimento de uma das bandas em torno de 423 K ($\sim 702\text{ cm}^{-1}$), assim como o desaparecimento ($\sim 638\text{ cm}^{-1}$) e surgimento de uma banda ($\sim 670\text{ cm}^{-1}$) em 573 K. Portanto, podemos sugerir que o Ag_2TeO_3 sofre duas transformações de fase de primeira ordem, uma transformação de fase em ~ 573 K e outra em ~ 700 K, durante o processo de aquecimento.

Palavras-chave: Telureto de sódio. Telureto de prata. Espectroscopias Infravermelho e Raman.

ABSTRACT

In this dissertation, the vibrational properties of the sodium tellurite (Na_2TeO_3) and silver tellurite (Ag_2TeO_3) were studied in room Temperature and as a function of the Temperature. These studies were performed through X-ray diffraction experiments, infrared and Raman spectroscopy. In this way, the crystallographic structure of sodium tellurite was identified (by means of X-ray diffraction at room Temperature) as monoclinic with space group $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , $N^\circ 14$) e the silver tellurite was immeasurable due to the low intensity of the peaks related to the planes. However, when submitted to a thermal treatment, the Raman spectrum coincided with the monoclinic phase. The Raman spectra of the sodium and silver tellurites are shown and described in a Temperature range between 298 and 823 K. For the purpose of completeness and better understanding, the group theory was performed, collected and described the infrared and Raman spectra in room Temperature, for these tellurites. Twenty-two active modes in the Raman and four infrared modes were observed experimentally for the Na_2TeO_3 at room conditions. In the evolution of the Raman spectra with Temperature, three of the vibrational modes found disappeared: one mode at about 450 K (255 cm^{-1}) and the other two around 700 K (168 and 362 cm^{-1}). We also observed an inversion of intensity between the first two peaks (peaks initially below 100 cm^{-1}). In the curves $w \times T$ of the peaks as a function of Temperature, we observed mode discontinuities in ~ 700 K. Thus, we can suggest that the Na_2TeO_3 undergoes a conformational change in ~ 450 K and a phase transition in ~ 700 K during the heating process. For the Raman spectra of silver tellurite at room conditions, we found a total of 12 vibrational modes active in Raman and five in infrared. Analyzing the spectra collected during the heating of the sample, we noticed discontinuities in the bands for the Temperatures of 573 K and 700 K. In addition, we note the disappearance of one of the bands around 423 K ($\sim 702\text{ cm}^{-1}$) As well as the disappearance ($\sim 638\text{ cm}^{-1}$) and appearance of a band ($\sim 670\text{ cm}^{-1}$) in 573 K. Therefore, we can suggest that Ag_2TeO_3 undergoes two phase transformations, a phase transformation of ~ 573 K and another ~ 700 K during the heating process.

Keywords: Sodium tellurite. Silver tellurite. Infrared and Raman spectroscopy.

Lista de Figuras

2.1	Célula unitária do telureto de sódio (a) e telureto de prata (b).	5
3.1	Espalhamentos: Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.	8
3.2	Espectrômetro <i>SENTERRA</i> (a) e Controlador de Temperatura (b).	9
3.3	Câmara de Temperatura, utilizada nos experimentos de espectroscopia Raman com Temperatura.	10
3.4	Ilustração da lei de Bragg, equação (3.2).	13
4.1	(a)Telureto de sódio e (b) Telureto de prata.	17
4.2	Difratograma: (a) Telureto de sódio e (b) Telureto de prata.	18
4.3	Espectro Raman do Na_2TeO_3 , em condições ambientes.	23
4.4	Espectro infravermelho do Na_2TeO_3	24
4.5	Espectro Raman do telureto de prata, em condições ambientes.	26
4.6	Espectro infravermelho do Ag_2TeO_3	27
4.7	Evolução dos espectros Raman do telureto de sódio (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 298 a 823 K.	30
4.8	Ampiação do gráfico de número de onda (região de alto número de onda).	31
4.9	Variação da largura a meia altura em função da Temperatura.	31
4.10	Calorimetria Diferencial de Varredura para o Na_2TeO_3	32
4.11	Evolução dos espectros Raman do telureto de sódio (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 823 a 298 K.	33
4.12	Espectro Raman do Na_2TeO_3 , antes e após o aquecimento.	34
4.13	Evolução dos espectros Raman do telureto de prata (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 298 a 823 K.	35
4.14	Variação da largura a meia altura em função da Temperatura.	36

4.15	Evolução dos espectros Raman do telureto de prata (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 823 a 298 K.	38
4.16	Espectro Raman do Ag_2TeO_3 , antes e após o aquecimento.	39

Lista de Tabelas

2.1	Dados cristalográficos dos teluretos de sódio e prata.	5
3.1	Parâmetros usados nos experimentos de espectroscopia Raman.	10
4.1	Dados cristalográficos, indicadores de qualidade de refinamento estrutural (R's), sítio de ocupação e coordenadas atômicas fracionadas do telureto de sódio, obtidas por DRX e refinamento Rietveld.	19
4.2	Informações cristalográficas para os teluretos de sódio e prata.	20
4.3	Possíveis sítios a serem ocupados, pelos átomos dos teluretos de sódio e prata.	20
4.4	Número de átomos por molécula dos teluretos de sódio e prata.	20
4.5	Representações irredutíveis, para os teluretos de sódio e prata.	21
4.6	Número de onda e classificação tentativa dos modos vibracionais do telureto de sódio, em condições de Temperatura e pressão ambiente.	25
4.7	Número de onda e classificação tentativa dos modos vibracionais do telureto de prata, à Temperatura ambiente.	28

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
3 Fundamentação Teórica e Experimental	6
3.1 Espectroscopias Infravermelho e Raman	6
3.1.1 Espectroscopia Raman	6
3.1.2 Espectroscopia Infravermelho	11
3.2 Difração de Raios-X (DRX)	12
3.3 Aplicação da Teoria de Grupos em Física	14
3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	15
4 Resultados e Discussões	16
4.1 Obtenção e Caracterização Estrutural, dos Teluretos de Sódio e Prata	16
4.1.1 Obtenção dos Teluretos de Sódio e Prata	16
4.1.2 Caracterizações Ambiente dos Teluretos de Sódio e Prata	17
4.1.3 Espectroscopia Raman para o Telureto de Sódio com Variações de Temperatura	29
4.1.4 Espectroscopia Raman para o Telureto de Prata com Variações de Temperatura	34
5 Conclusão e Perspectivas	40
Referências Bibliográficas	41

Capítulo 1

Introdução

Estudar o comportamento de materiais em condições extremas de Temperatura é bastante importante na pesquisa científica, pois, pode-se fazer uma avaliação da estabilidade estrutural e adquirir conhecimento das propriedades físicas e químicas destes materiais. Estudos das propriedades ópticas, vibracionais e estruturais dos teluretos de sódio (Na_2TeO_3) e prata (Ag_2TeO_3) têm despertado o interesse da comunidade científica ao longo dos anos, visto que, estes conhecimentos são fundamentais para a busca e aplicações de novas tecnologias ou o aperfeiçoamento das existentes.

Telúrio (Te) é o elemento de número atômico 52. É um dos elementos metálicos pertencente ao grupo 16 da tabela periódica e tem raio atômico da ordem 0,128 nm [1, 2]. O telúrio é capaz de penetrar no organismo por meio da ingestão ou inalação, assim como seus compostos inorgânicos. Uma vez que isto aconteça em seres humanos, ocorre uma série de sintomas tóxicos: oral e dérmico. Na ingestão ou inalação do telureto de sódio (Na_2TeO_3), o telúrio acumula-se no fígado, baço e rins. Alguns dos sinais e sintomas da exposição ao telureto de sódio são: gosto metálico na boca, sonolência, tontura, odor de alho na respiração, dentre outros. O indivíduo pode vir a óbito, ou em caso de recuperação, ela é demorada [3, 4, 5].

O telureto de sódio é uma substância cristalina branca, quando em pó. É um intermediário na extração do elemento telúrio e na microbiologia é usado para isolar bactérias, sendo adicionado ao meio de crescimento. Além disso, poderá ser desenvolvido no futuro como larvicida potente [4, 6, 7, 8, 9]. Em forma de soluções é usado como revestimentos pretos ou azul-pretos em: ferro, aço, alumínio e cobre. Também melhora a resistência à corrosão em camadas de níquel galvanizadas [1, 4, 8]. O telureto de sódio

também pode ser usado para a formação do telureto de prata e este pode ser usado em composições vítreas [10]. Desta forma, baseado ainda em contextos da literatura, este trabalho está focado em dois compostos pertencentes aos cristais de teluretos do tipo M_2TeO_3 ($M = Na, Ag$), ou seja, o telureto de sódio (Na_2TeO_3) e o telureto de prata (Ag_2TeO_3). Portanto, neste capítulo faz-se uma introdução, contemplando-se também resumo dos capítulos seguintes.

Tem-se, assim, no capítulo 2 alguns dados cristalográficos dos referidos teluretos, além da descrição de algumas bandas no espectro infravermelho. Já no capítulo 3 é feita uma descrição das espectroscopias infravermelho e Raman (fundamentações teóricas e experimentais). Como a espectroscopia Raman é a técnica principal utilizada nesta dissertação, a maior parte do capítulo é dedicado a ela.

O capítulo 4 inicia-se com a descrição da obtenção dos teluretos de sódio e prata. Em seguida, fazendo uso da difração de raios-X, é feita a caracterização destes cristais para a identificação do grupo espacial, dos dados cristalográficos, entre outros. A teoria de grupos para o Na_2TeO_3 e Ag_2TeO_3 é feita e seus espectros Raman e infravermelho são mostrados e discutidos. É feita a classificação tentativa dos modos vibracionais previsto pela teoria de grupos e encontrados por meio das espectroscopias infravermelho e Raman. Vale salientar que, estes procedimentos descritos até aqui neste capítulo foram realizados em Temperatura e pressão ambiente. Feito isto, os espectros Raman dos teluretos de sódio e prata são mostrados sob variação de Temperatura compreendida entre 298 K e 823 K. Esta variação da Temperatura foi realizada elevando a Temperatura de 298 K até 823 K, em seguida foi feito o resfriamento de 823 K até voltar novamente a 298 K.

O capítulo 5 é dedicado à conclusão e às perspectivas do presente trabalho, seguido pelas referências bibliográficas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Teluretos de sódio e prata

Estudando os teluretos dos metais alcalinos, Lenher e Wolesensky [11] prepararam o telureto de sódio por fusão do dióxido de telúrio. Neste estudo, eles concluíram que o telureto de sódio é facilmente solúvel em água e pode ser cristalizado. Entretanto, para obtermos o telureto de prata (Ag_2TeO_3) é preciso adicionar uma solução de nitrato de prata a uma solução de telureto de sódio, onde obtemos o telureto de prata na forma de um precipitado floculante de cor pálida amarelo limão. Entretanto, dependendo das quantidades adicionadas de nitratos de prata, este precipitado permanece amarelo pálido ou muda rapidamente para a cor branca [11].

Masse *et al.* [12] prepararam o Ag_2TeO_3 por troca de reação e realizaram a resolução da estrutura do Na_2TeO_3 , por meio da difração de raios-X. Segundo estes autores, o Ag_2TeO_3 foi preparado pela primeira vez por Lenher e Wolesensky [11]. Já, Bharadwaj e Chattopadhyay [13] prepararam o telureto de prata de duas maneiras: uma a partir de uma solução aquosa e a outra por oxidação de Ag_2Te no ar a 973 K. Desta maneira, obtiveram o Ag_2TeO_3 por recristalização a partir de uma solução amoniacal. Com isto, eles identificaram uma fase ortorrômbica (α), cristalizada a partir de meios aquosos, e uma fase monoclinica (β), preparada em altas Temperaturas. Constataram que a fase α é metaestável e se transforma irreversivelmente na fase β acima de 573 K.

Segundo Sharma e Batra [14], o Ag_2TeO_3 cristaliza na fase tetragonal, preparado por precipitação, mas durante o tratamento térmico ele sofre duas transições de fase: uma transformação irreversível da fase ortorrômbica (transição exotérmica), na faixa de Tem-

peratura de 578 a 604 K, em fase monoclinica; E uma transformação reversível (transição endotérmica), em uma Temperatura de 695 a 717 K, retornando à fase monoclinica no resfriamento. Neste tratamento térmico do telureto de prata, em uma análise elementar, foi verificada uma alteração em sua estequiometria. Esta alteração, identificada como menor perda de telúrio, foi atribuída à tendência geral da perda de telúrio em compostos de telúrio, neste tipo de tratamento. Notou-se uma perda contínua de massa, durante o tratamento térmico do telureto de prata, mas sem uma queda acentuada. E por meio da difração de raios-X, os espectros da amostra evidenciam bandas adicionais após o tratamento térmico.

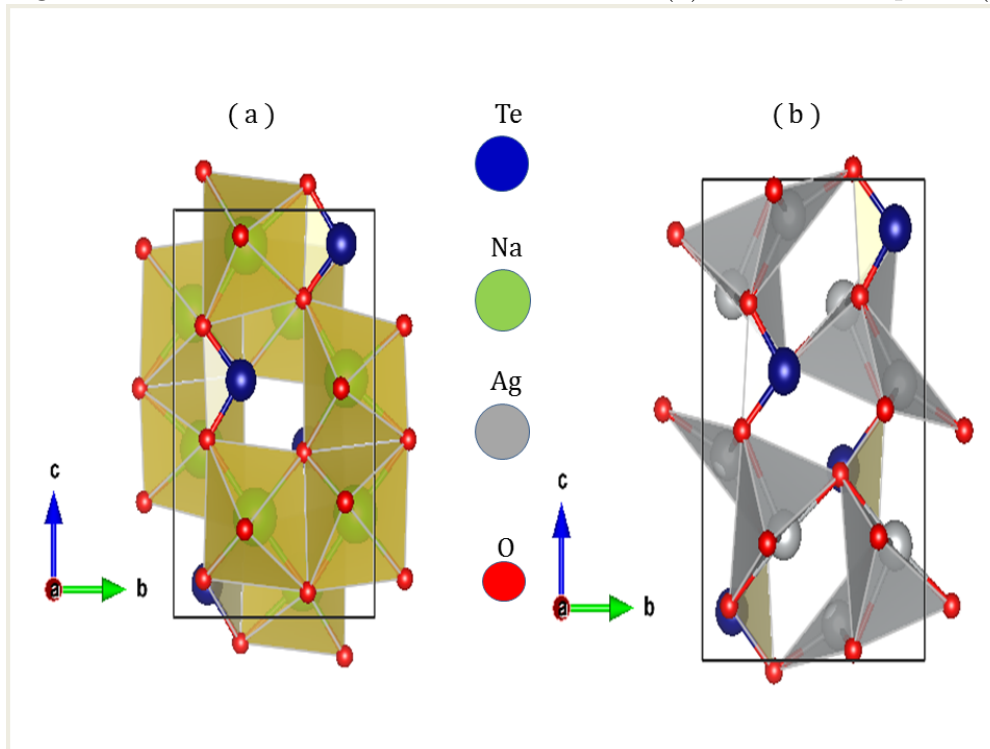
Na tentativa de estabelecer teluretos de composições diferentes e elucidar o intervalo de concentração de telureto de prata, Gospodinov e Todorov [15] estudaram o sistema $AgNO_3 - Na_2TeO_3 - H_2O$, em uma variação de Temperatura de 298 a 373 K. Demonstraram por meio de testes a 298 K, que apenas Ag_2TeO_3 (retendo sua cor após a secagem) é sempre obtido e concluíram que o excesso de Na_2TeO_3 estabiliza o Ag_2TeO_3 . Segundo estes autores, o telureto de prata está sempre no estado cristalino e somente na composição Ag_2TeO_3 , mesmo a precipitação ocorrendo em Temperatura ambiente.

Segundo Thümmel e Hoppe [16], o telureto de sódio cristaliza ao longo do grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}^5) [Nº 14], em sua fase monoclinica. Isto foi confirmado por Masse *et al.* [12], onde estes mostraram que o telureto de prata, em sua fase monoclinica, também cristaliza com este mesmo grupo espacial. Estes teluretos são isoestruturais, em suas composições estruturais, onde existem dois cátions Na^+ (Ag^+) para compensar as unidades de TeO_3^{2-} . Sendo que, o ambiente de coordenação TeO_3^{2-} formam uma pirâmide trigonal levemente distorcida, enquanto o par de elétrons solitário aponta para o lado oposto ao plano de oxigênio [12, 13, 14, 15, 16, 17]. A Figura 2.1 e a Tabela 2.1 mostram respectivamente a cela unitária e os principais dados cristalográficos dos teluretos de sódio e prata [18, 19].

Fazendo uso da espectroscopia de absorção no infravermelho, Arnaudov *et al.* [20] fizeram investigações em teluretos e mostraram que as bandas observadas na região espectral de 580 - 800 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento Te-O. Constataram ainda a presença de duas bandas na faixa espectral de 550 - 700 cm^{-1} . Além disto, concluíram que a diminuição da simetria do grupo TeO_3 é devido a uma remoção da degenerescência $\nu_{TeO_3}^d$. Utilizando esta mesma técnica, Mochida *et al.* [21] revelaram que

as bandas atribuídas à Te-O são vibração de estiramento da piramidal-trigonal TeO_3 que aparecem no Na_2TeO_3 em 700 cm^{-1} .

Figura 2.1: Célula unitária do telureto de sódio (a) e telureto de prata (b).



Fonte: Acervo do autor, elaborada pelo programa VESTA [22].

Tabela 2.1: Dados cristalográficos dos teluretos de sódio e prata.

Cristal	Telureto de Sódio	Telureto de Prata
Fórmula molecular mínima	Na_2TeO_3	Ag_2TeO_3
Fórmula molecular completa	$Na_8Te_4O_{12}$	$Ag_8Te_4O_{12}$
Massa molar	221,57774 g/mol	391,3346 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c (C_{2h}^5)$ [N° 14]	$P2_1/c (C_{2h}^5)$ [N° 14]
Parametros de Rede		
a	5,016 Å	4,975 Å
b	6,968 Å	7,284 Å
c	10,393 Å	10,773 Å
γ	91,300°	91,364°
Volume da célula unitária	363,136 Å ³	390,345 Å ³
Fórmulas por célula unitária Z	4	4

Capítulo 3

Fundamentação Teórica e Experimental

Neste capítulo, faremos breves descrições e discussões das teorias e técnicas utilizadas nesta dissertação.

3.1 Espectroscopias Infravermelho e Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são técnicas usadas para analisar propriedades vibracionais de materiais. Elas são ramos da espectroscopia vibracional e são baseadas no princípio da interação entre matéria e radiação. Estas espectroscopias são empregadas para a elucidação da estrutura molecular, pois fornecem vibrações características e fundamentais do composto em análise. Por isto, usaremos estas técnicas para caracterizarmos as propriedades dos materiais sintetizados.

3.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é bastante usada nos dias atuais e vem, cada vez mais, destacando-se por sua ampla gama de aplicabilidade e por não ser invasiva nem destrutiva em relação à amostra a qual esta sendo analisada. O número de trabalhos publicados vem crescendo e se espalhando nas mais diversas áreas do conhecimento, desde a descoberta desta técnica tão importante para a humanidade. Através dela, análises podem ser feitas em: monocristalinos, partículas, gases, vapores, sólidos, líquidos, cremes, lubrificantes,

entre outros [23, 24]. Além disso, experimentos em baixas e altas Temperaturas podem serem feitos, assim como observações a Temperatura ambiente para avaliar a estabilidade de materiais. Dessa forma, fazendo-se uso desta técnica, pode-se conseguir rapidamente uma variedade extensa de informações físico-químicas e estruturais de quaisquer materiais, compostos orgânicos e/ou inorgânicos. Em geral, qualquer tipo de amostra pode ser analisada, utilizando-se a espectroscopia Raman.

O efeito Raman é um fenômeno que resulta da interação da luz com a matéria. É um espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética monocromática, que interage com o movimento vibracional e/ou rotacional da molécula do material em análise [25]. Esta técnica foi prevista teoricamente por Smekal em 1923 e verificado experimentalmente em 1928 pelo físico indiano Chandrashekhara Venkata Raman e seu discípulo K. S. Krishnan, dando a Raman o prêmio Nobel de Física em 1930 [26, 27]. A partir daí se iniciou o desenvolvimento da espectroscopia Raman (como é conhecida hoje) e foram obtidos e interpretados os espectros de diversos materiais.

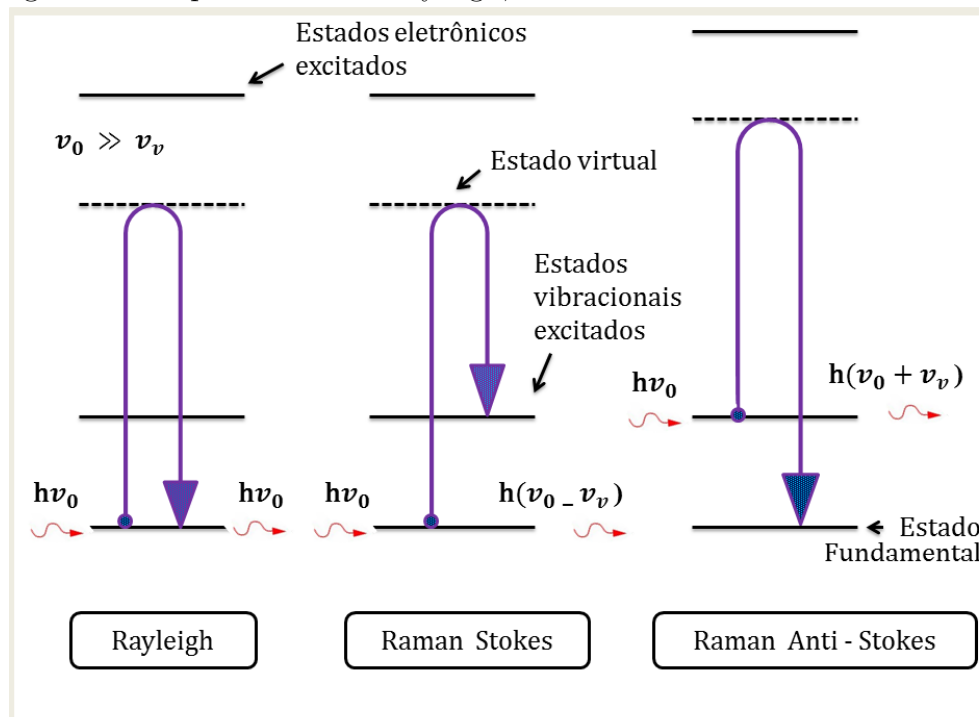
Quando uma análise é realizada mediante a espectroscopia Raman, usa-se uma fonte monocromática de luz para analisar a amostra. Ao incidirmos a luz na amostra, parte desta luz é espalhada pela referida amostra, gerando assim luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. A maior parte desta luz é espalhada com o mesmo número de onda da luz incidente, recebendo a classificação de espalhamento Rayleigh ou espalhamento elástico. A outra pequena porção de luz é espalhada com número de onda diferente daquele da radiação incidente e é conhecido como espalhamento Raman ou espalhamento inelástico. Portanto, a relação entre frequência, frequência angular e número de onda para a energia do fóton é mostrada na equação 3.1:

$$E_f = h\nu = \hbar\omega = h\frac{c}{\lambda} = \hbar cK. \quad (3.1)$$

Sendo então: E_f é a energia do fóton, h a constante de Planck, ν a frequência, $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Dirac, ω a frequência angular, c é a velocidade da luz, λ o comprimento de onda e K é o número de onda.

Para um melhor entendimento deste fenômeno, segue um diagrama energético (Figura 3.1). Neste diagrama, os distintos estados vibracionais e eletrônicos são representados pelas linhas horizontais cheias e o estado virtual pelas linhas pontilhadas. Estados virtuais são a representação, dentro da molécula, de uma alteração da forma da distribuição de elétrons de uma ligação covalente.

Figura 3.1: Espalhamentos: Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de C. Luz Lima [28].

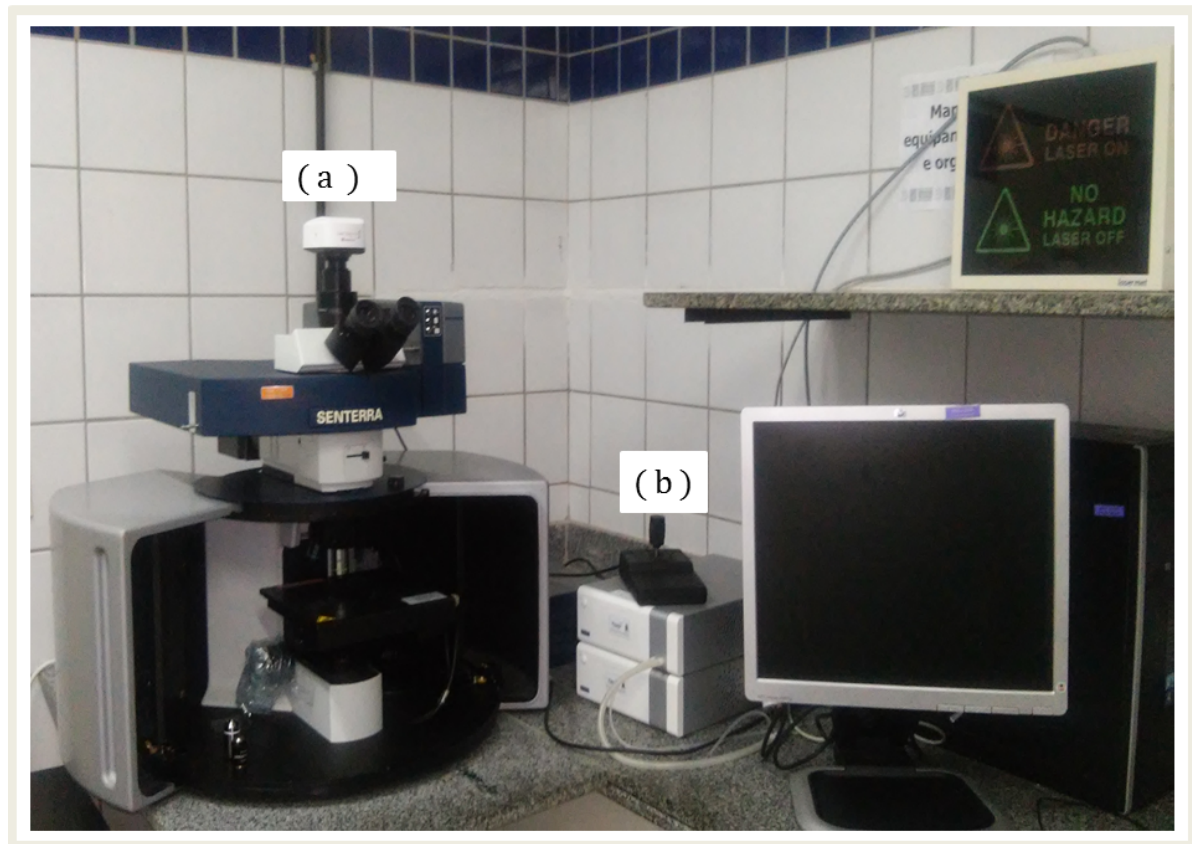
Podemos descrever este diagrama energético, da seguinte maneira:

- O fóton é espalhado sem modificação da frequência incidente e a molécula transita para o mesmo nível de energia inicial, após a interação fóton-molécula. Este é o espalhamento Rayleigh.
- O fóton é espalhado com frequência distinta da incidente, após a interação fóton-molécula. Neste caso, temos:
 - ◆ Espalhamento Raman Stokes, quando é produzida uma transferência de energia do fóton para a molécula e o fóton é espalhado com frequência, $\nu_0 - \nu_v$, menor do que a incidente. A molécula transita do estado fundamental a um estado virtual e decai em seguida para um estado vibracional excitado com energia maior do que a do estado inicial.
 - ◆ Espalhamento Raman anti-Stokes, quando a energia da molécula é transferida para o fóton e este é espalhado com frequência, $\nu_0 + \nu_v$, maior que a incidente. Neste caso, a molécula já se encontra em um estado excitado e após a interação com o fóton ela transita para o estado fundamental ou de menor energia.

No espectro Raman, o espalhamento Rayleigh está compreendido simetricamente entre os espalhamentos Stokes (com bandas de altas frequências) e anti-Stokes (com bandas de baixas frequências). Classicamente falando, no efeito Raman o campo elétrico que incide na matéria induz o momento de dipolo elétrico variável na molécula. Assim, deve obrigatoriamente existir uma polarizabilidade variável para que possa existir uma mudança de um estado vibracional. No entanto, embora conseguindo informações corretas classicamente para uma transição Raman, é preciso um tratamento envolvendo a teoria quântica para que todas as informações sejam obtidas no efeito Raman.

Para realizar os experimentos de espectroscopia Raman, utilizamos o Laboratório de Física dos Materiais (Fismat), na Pós-Graduação em Física da UFPI. Foi usado um espectrômetro modelo *SENTERRA* (Figura 3.2a) equipado com laser He-Ne, de fabricação da *Bruker Optics*. Os parâmetros usados, durante os experimentos, são apresentados na Tabela 3.1.

Figura 3.2: Espectrômetro *SENTERRA* (a) e Controlador de Temperatura (b).



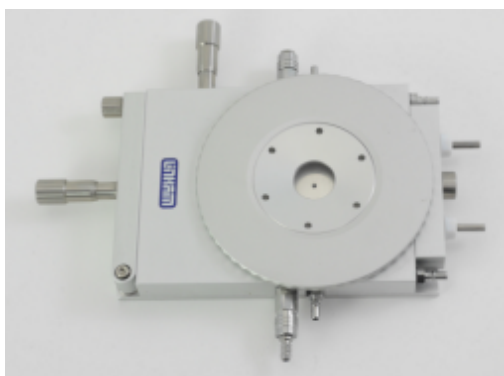
Fonte: Acervo do autor.

Tabela 3.1: Parâmetros usados nos experimentos de espectroscopia Raman.

Parâmetros	Especificação
Laser	532 nm
Potência de saída	2 mW
Lente Objetiva	10 x
Resolução	3 - 5 cm^{-1}
Abertura	25 x 1000 μm
Janela de frequência observada	50 - 1550 cm^{-1}
Tempo de Acumulação	3 x 20 s

Na realização dos experimentos, com variação de Temperatura, foi utilizado um controlador de Temperatura modelo PE95/T95 (Figura 3.2b) e uma câmara modelo THMS600/720 (Figura 3.3), com a câmara acoplada ao controlador de Temperatura. Instrumentos estes, de fabricação da *Linkam Scientific Instruments*. Além disso, foi usada uma bomba para a circulação de água. Os experimentos foram realizados variando-se a Temperatura de 25 em 25 K (entre 298 e 823 K), com taxa de 5 K/minutos para cada uma delas. Para fazer a medida, aguardava-se cinco minutos para o atingimento do equilíbrio térmico e então a medida era feita.

Figura 3.3: Câmara de Temperatura, utilizada nos experimentos de espectroscopia Raman com Temperatura.



Fonte: *Site* do fabricante.

Fazendo uso dos programas computacionais *Origin Pro 8* e *PeakFit*, respectivamente da *OriginLab Corporation* e da *SPSS Inc*, fizemos as análises dos espectros. Usamos a função Lorentziana+Gaussiana, para realizar a decomposição das bandas espectrais presentes nos espectros.

3.1.2 Espectroscopia Infravermelho

A espectroscopia infravermelho é uma técnica analítica que produz espectros de dispersão, reflexão, absorção e/ou transmissão. É capaz de realizar investigações da radiação infravermelha no espectro eletromagnético. Esta ferramenta é bastante usada nos dias atuais e com ela podemos estudar praticamente quase todas as amostras e em qualquer estado, pois é uma técnica rápida e confiável para fazermos medidas. A confirmação de existência da radiação infravermelha foi feita por Sir Willian Hershel em 1800, mas somente em 1882 que o espectro de absorção de mais de 50 compostos foi obtido por Abney e Festing. No entanto, os espectros de centenas de substâncias já eram conhecidos no início do século XX [24, 29].

A espectroscopia infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula, assim, ao incidirmos a radiação infravermelha na amostra uma fração da radiação incidente é absorvida. Esta energia absorvida (que pode aparecer em qualquer banda no espectro de absorção) serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula e corresponde à frequência de vibração de uma parte da amostra que está sendo analisada. Mas, para uma molécula absorver no infravermelho é preciso que seu momento de dipolo elétrico mude com o tempo, durante a sua vibração. Uma vez satisfeita estas condições, teremos a regra de seleção para a espectroscopia infravermelho e, desta maneira, obtemos o espectro infravermelho da amostra analisada [24, 25, 29, 30, 31].

Os espectros infravermelhos de moléculas com estruturas diferente são diferentes um do outro, mesmo no caso em que elas absorvam a mesma frequência. Por isto, o espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais característica, sendo a “ identidade digital ” do composto em análise. Não o bastante, os modos normais de vibração ativos no infravermelho mais simples são os de estiramento e dobramento. Assim, em qualquer grupo que tenha mais de três átomos, com ao menos dois deles iguais, há dois modos de estiramentos sendo um simétrico (ν_s) e o outro assimétrico (ν_{as}) [24, 29, 30, 32].

O instrumento usado para obtermos o espectro no infravermelho chama-se espectrofotômetro no infravermelho. Um destes instrumentos é o espectrofotômetro dispersivo, que foi utilizado por muito tempo. Estes equipamentos eram eficientes, mas tinham algumas limitações e foram substituídos gradativamente pelo equipamento nomeado de espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier ou FT-IR (sigla do in-

glês, *Fourier Transform Infrared*). O modo de funcionamento dos espectrofotômetros de dispersão e FT-IR são diferentes um do outro, mas eles fornecem o mesmo tipo de espectro.

Os experimentos de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizados no Laboratório de Física dos Materiais (Fismat) da UFPI. Na ocasião, foi utilizado um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier, modelo Vertex 70v da *Bruker Optics*. Os espectros infravermelhos foram obtidos na região espectral entre 400 e 4000 cm^{-1} . Na obtenção destes espectros foi utilizado 128 varreduras e uma resolução espectral de 2 cm^{-1} .

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para estudarmos a estrutura dos cristais, geralmente utilizamos a difração de fótons, nêutrons e elétrons, pois as propriedades de um sólido cristalino estão sempre se relacionando com sua estrutura, cristalina ou amorfa. A difração é conhecidamente dependente do comprimento de onda e da estrutura do material utilizado. No entanto, sendo a constante de rede maior ou igual ao comprimento de onda, é possível que feixes sejam difratados em diferentes direções [33, 34, 35].

Afim de fornecer uma explicação para este fenômeno, foram apresentados dois modelos de explicação, um proposto por W. L. Bragg e o outro por von Laue. Segundo Bragg, o cristal é feito de planos de íons espaçados de uma distância d (Figura 3.4). Desta forma, ao incidirmos raios-X em um cristal eles serão refletidos especularmente em todos os planos. Assim, devido a reflexão destes raios-X, picos serão formados pela interferência construtiva. No entanto, diferentes planos da rede podem refletir os raios-X mas só produzirão interferência construtiva e geram picos na intensidade refletida os que satisfazem a condição de Bragg, válida somente para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$:

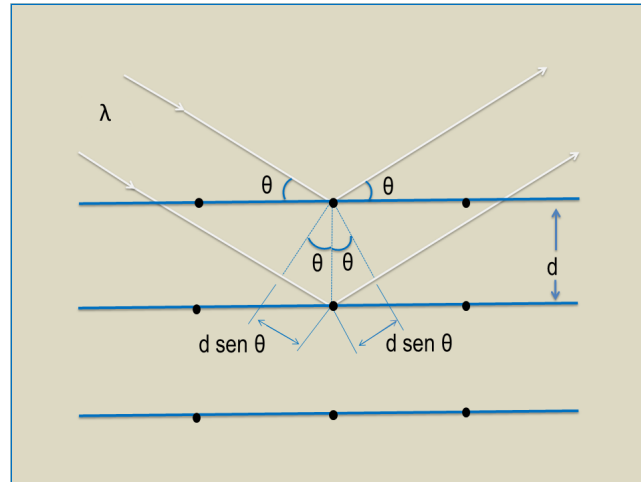
$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda. \quad (3.2)$$

Onde d é a distância entre planos paralelos adjacentes, θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente na amostra e n é um número inteiro.

Durante a realização de um experimento de difração simples, o ângulo θ é varrido até satisfazer a equação (3.2), enquanto a amostra é girada em relação à direção do feixe

incidente. O conjunto de planos geram e indexam diferentes picos no espectro. Assim, podem ser obtido: as distâncias interplanares, os parâmetros de rede, entre outros [33].

Figura 3.4: Ilustração da lei de Bragg, equação (3.2).



Fonte: Adaptado de C. Kittel [34].

Na formulação de sua explicação para este mesmo fenômeno, von Laue explora a rede recíproca, a qual é definida como uma rede no espaço de Fourier associado ao cristal. Nesta formulação, ele considerou que um cristal é composto por entidades (íons, moléculas, átomos) colocados nos sítios (ou pontos) \mathbf{R} de uma rede de Bravais; não assumiu que os raios-X eram refletidos especularmente e nem fez nenhuma hipótese sobre uma forma particular de seccionar o cristal. Mesmo assim, estas duas maneiras de visualizarmos este fenômeno são equivalente e ainda são bastante usadas. Maiores detalhes da difração de raios-X e da descrição destes modelos, pode ser encontrado na literatura [34, 35].

Na realização das medidas de difração de raios-X, do pó a Temperatura ambiente, foi utilizado o Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular do Departamento de Física da UFC. Para tanto, foi usado um difratômetro de raios-X (modelo D8 *Advance*, da *Bruker Optics*), usando radiação monocromática do alvo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Coletamos os dados no intervalo de 2θ e de 5° a 80° , com uma taxa de varedura de 2° min^{-1} .

3.3 Aplicação da Teoria de Grupos em Física

A Teoria de Grupos é uma ferramenta matemática valiosíssima para esclarecer aspectos de simetrias de muitos problemas físicos. Em Física ela é aplicada em: física do estado sólido, vibrações em moléculas e sólidos, física de partículas, além de outras aplicações. No entanto, para estudar a grande diversidade de cristais moleculares e iônicos é necessária uma variedade de técnicas, para podermos tratar cada problema adequadamente. Sendo assim, podemos utilizar a teoria de grupos para fazer análise dos movimentos internos de um cristal, em virtudes da dependência de muitas propriedades de simetria do cristal. Dessa forma, muitos sistemas físicos podem ser modelados por grupos de simetria [36].

Sólidos são materiais bastante estudados por espectroscopia infravermelho ou Raman e com o crescimento dos interesses nos espectros destes materiais, tornou-se muito importante saber quais modos vibracionais são opticamente ativos. Uma vez que, em uma molécula o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e suas atividades (em cada tipo de espectroscopia vibracional, infravermelho e Raman) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupos. Entretanto, a escolha da célula primitiva e a simetria correta do local de cada átomo é uma tarefa árdua. Fateley *et al.* [37] apresentaram um método curto, direto e infalível para obter as regras de seleção de vibração para sólidos, explicado em detalhes por meio de inúmeros exemplos. Por isso é necessário compreender a aplicação da teoria de grupos, para a determinação de modos vibracionais ativos por espectroscopia [38, 39, 40, 41].

Podemos analisar a célula unitária por vários métodos, afim de determinar as regras de seleção. Rousseau *et al.* [36] trataram das três técnicas existentes para a determinação de regras de seleção no centro da zona de Brillouin, a saber: a análise de grupo fatorial, análise de grupo de sítios moleculares e análise de grupo de sítios nucleares. Neste importantíssimo artigo, eles apresentaram um conjunto organizado de Tabelas que facilitam a determinação rápida da regra de seleção vibracional, com uma quantidade mínima de dados cristalográficos.

A teoria de grupos para os teluretos de sódio e prata é feita na subseção 4.1.2, desta dissertação.

3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energia e faz parte de um grupo de técnicas utilizadas em análise térmica. Esta técnica é usada em análise do comportamento térmico de uma amostra, em que as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidos como uma função da Temperatura da amostra a uma programação controlada. Com o DSC, sob variação de Temperatura, temos a possibilidade de obter informações sobre as propriedades térmicas do material analisado.

Na realização das medidas da calorimetria diferencial de varredura do Na_2TeO_3 , foi utilizado o Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular do Departamento de Física da UFC. Tendo como preocupação inicial a previsão de transições de fase do Na_2TeO_3 , medidas foram realizadas em um intervalo de Temperatura de 298 a 823 K a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. As análises foram realizadas utilizando um equipamento modelo DSC 60 A plus (marca: *Shimadzu*), em atmosfera de nitrogênio (N_2) com cadinhos de alumínio (Al).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

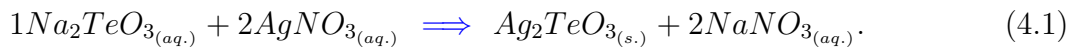
A estrutura cristalina dos teluretos de sódio e prata tem sido investigada por diversas técnicas: por difração de raios-X (DRX), espectroscopias infravermelho e Raman, calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de nêutrons, entre outras [14, 20]. Em alguns destes estudos, foi relatado que o composto Ag_2TeO_3 é formado pela interação do nitrato de prata com o telureto de sódio em solução aquosa [11, 12, 13, 42]. Portanto, neste capítulo é feito a descrição da obtenção destes teluretos e a identificação de seu grupo espacial. Além disso, é feita a teoria de grupos e a classificação tentativa de seus modos vibracionais. Feito isso, os espectros Raman dos teluretos de sódio e prata são descritos em uma variação de Temperatura entre 298 e 823 K.

4.1 Obtenção e Caracterização Estrutural, dos Teluretos de Sódio e Prata

4.1.1 Obtenção dos Teluretos de Sódio e Prata

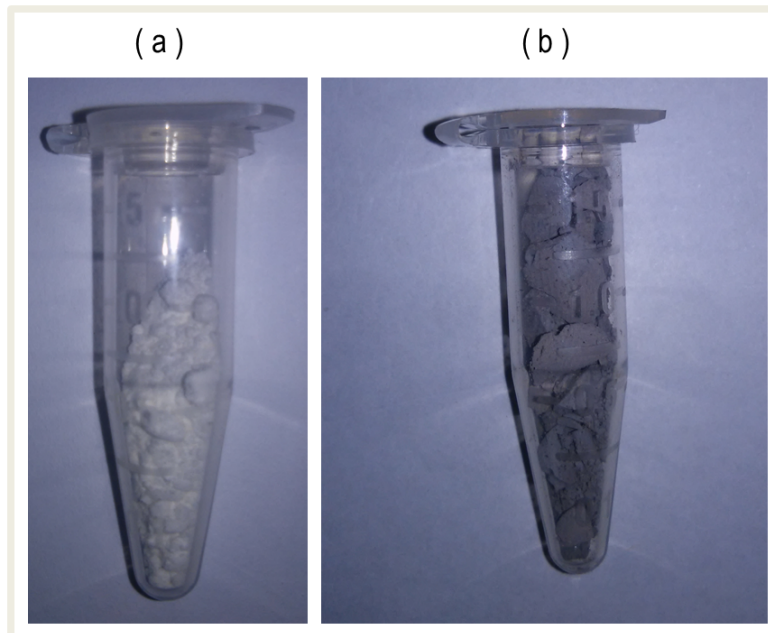
O telureto de sódio usado neste trabalho é de produção da *Sigma-Aldrich*, com grau de pureza de 99% e sem nenhum tratamento de purificação. Já o telureto de prata, foi sintetizado no Laboratório de Física dos Materiais (Fismat) no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí, onde foram preparadas duas soluções, uma de telureto de sódio (Na_2TeO_3) e a outra de nitrato de prata ($AgNO_3$). Estas soluções foram colocadas separadamente em agitação por dez minutos e diluídas em água deionizada. Em seguida foram misturadas as duas soluções em um único recipiente

seguindo a razão molar de 2/1 de nitrato de prata e telureto de sódio (Equação 4.1). Esta nova solução foi posta em agitação por mais dez minutos.



Depois, a solução ficou em repouso por 12 horas. Durante estas horas ocorreu à deposição do pó no fundo do béquer (processo de decantação). Após estas 12 horas, o pó aquoso foi lavado algumas vezes com água deionizada. Terminando esta etapa, a amostra foi colocada em uma mufla (modelo Q-819-V2 da *Quimis*) onde a mesma passou um período de 12 horas, a uma Temperatura de 333 K, para a formação do material desejado. Estes cristais são mostrados na Figura 4.1:

Figura 4.1: (a) Telureto de sódio e (b) Telureto de prata.



Fonte: Acervo do autor.

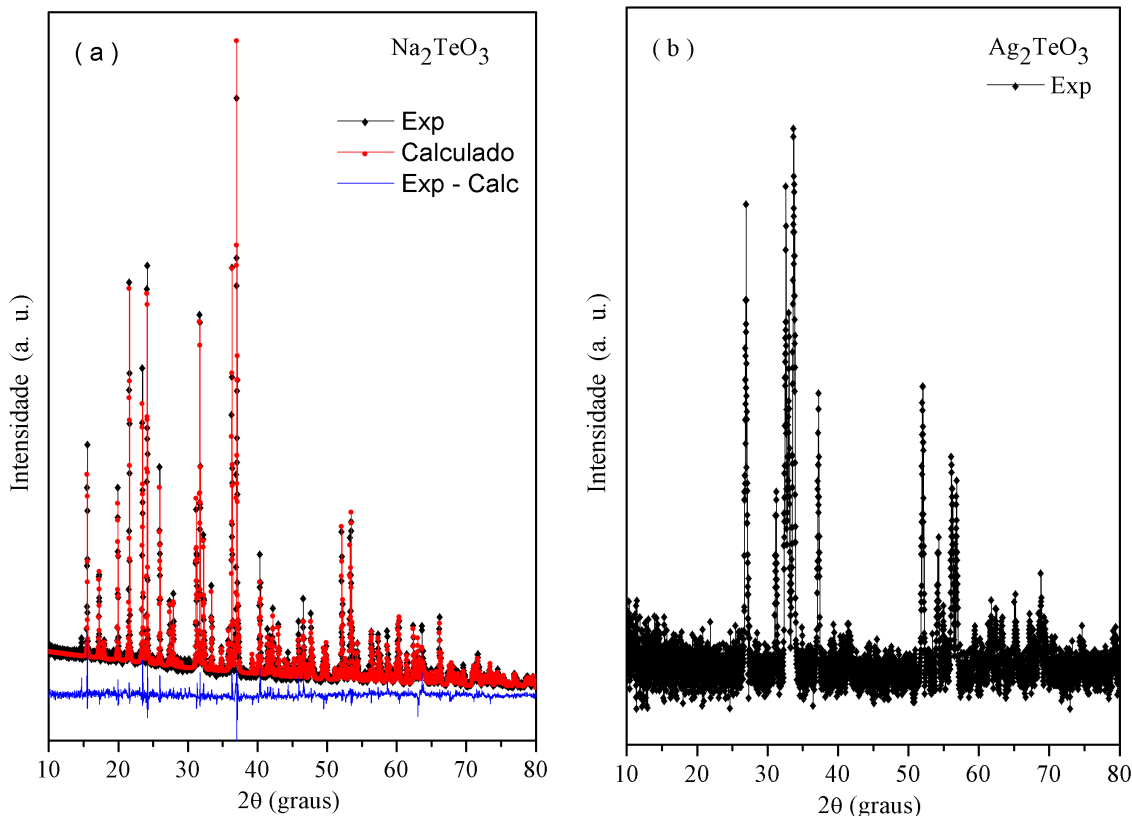
4.1.2 Caracterizações Ambiente dos Teluretos de Sódio e Prata

■ Difração de Raios-X

Sabendo que a estrutura cristalina dos teluretos de sódio e prata podem ser identificado por difração de raios-X, foi realizada então a análise nestes materiais (Na_2TeO_3 e Ag_2TeO_3). Assim, identificamos o grupo espacial da amostra do telureto de sódio como sendo $P2_1/c$ (C_{2h}^5) [Nº 14] na fase cristalina monoclinica. Na identificação dos planos cristalográficos, fomos auxiliados com os dados das fichas cristalográficas do banco de dados

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Observamos que o padrão de difração da amostra em pó está de acordo com as estruturas apresentadas por estas fichas cristalográficas. Portanto, o difratograma para o telureto de sódio em pó (em condições ambientes) é mostrado na Figura 4.2a. Já, para o difratograma do Ag_2TeO_3 (Fig. 4.2b), não foi

Figura 4.2: Difratoograma: (a) Telureto de sódio e (b) Telureto de prata.



possível realizar o refinamento, pois este apresentou baixa intensidade dos picos relativos aos planos de difração. Diante deste fato, foi realizada uma calcinação do material a 433 K por 12 h, mas não foi obtido o novo difratograma do material (até 07/ 11/ 2018).

Do difratograma obtido experimentalmente para o Na_2TeO_3 , assim como o calculado por refinamento Rietveld e a carta cristalográfica ICSD N° 100693, nota-se uma boa correlação entre os padrões DRX medidos e calculados pelo refinamento Rietveld. A pureza da fase do Na_2TeO_3 é confirmada pela ausência de picos adicionais. Os detalhes do refinamento estrutural, os indicadores de qualidade do refinamento (R's) e os parâmetros de rede do telureto de sódio são mostrados na Tabela 4.1. Os valores de R obtidos estão abaixo de 15 %, o que é aceitável para sistemas monoclinicos.

Tabela 4.1: Dados cristalográficos, indicadores de qualidade de refinamento estrutural (R's), sítio de ocupação e coordenadas atômicas fracionadas do telureto de sódio, obtidas por DRX e refinamento Rietveld.

Parâmetros de Rede	Indicadores de Qualidade de Refinamento (R's)	Cristal / Átomos	Sítio de Ocupação (Wyckoff)	x	y	z
		Na_2TeO_3				
$a = 6,880 \text{ \AA}$	$R_p = 6,6 \%$	$Na(1)$	4e	0,24452	0,58662	0,14123
$b = 10,317 \text{ \AA}$	$R_{exp} = 5,1 \%$	$Na(2)$	4e	0,25634	0,24679	0,59531
$c = 4,9560 \text{ \AA}$	$R_{wp} = 8,8 \%$	$Te(1)$	4e	0,26435	0,58268	0,66712
$\alpha = 90,000^\circ$	$\chi^2 = 1,720$	$O(1)$	4e	0,22671	0,71615	0,85399
$\beta = 91,949^\circ$		$O(2)$	4e	0,24779	0,06265	0,33309
$\gamma = 90,000^\circ$		$O(3)$	4e	0,35751	0,09537	0,85060
$V = 363,1359 \text{ \AA}^3$						

■ Teoria de Grupos para os Teluretos de Sódio e Prata

Visando classificar os modos vibracionais, previstos para os teluretos de sódio e prata, usaremos o método dos sítios de simetria, proposto por Rousseau *et al.* [36]. Desta maneira, como já identificamos o grupo espacial do telureto de sódio, precisamos determinar seus modos vibracionais. Para isto, sabendo que os teluretos de sódio e prata possuem 6 átomos por fórmula molecular e quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$), este número Z pode ser obtido do Powder Diffraction File (PDF), temos assim um total de 24 átomos na célula unitária. Identificamos assim, a célula espacial de Bravais para os cristais Na_2TeO_3 e Ag_2TeO_3 . Algumas destas informações estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Informações cristalográficas para os teluretos de sódio e prata.

Cristais	Grupo Espacial	Fórmula por unidade de célula unitária (Z)	Pontos da rede (LP)	Fórmula unitária por célula de Bravais, $Z^B = (Z/LP)$
Na_2TeO_3 , Ag_2TeO_3	$P2_1/c$ (C_{2h}^5) [N° 14]	4	1	4

Recorrendo à Tabela 5A na referência [36], que mostra todos os sítios para cada um dos 32 grupos de pontos cristalográficos, os possíveis sítios de simetria ocupados pelos átomos dos teluretos de sódio e prata, são estes indicado na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Possíveis sítios a serem ocupados, pelos átomos dos teluretos de sódio e prata.

C_{2h} , (2/m)	
Grupo Espacial	sítios
$P112_1/c$ (C_{2h}^5) [N° 14]	$\infty[eC_1(4)] + (d + c + b + a)C_i(2)$

A Tabela 4.3 exhibe os possíveis sítios de simetria ocupados pelos átomos contidos na célula unitária. Dela é possível observar que todos os átomos de sódio, prata, telúrio e oxigênio ocupam o sítio de simetria C_1 na posição de Wyckoff **e**. Onde, nesta observação, fomos auxiliados com o arquivo CIF (Crystallographic Information File) e os dados observados no resultado do refinamento, mediante DRX. Assim, fazendo uso da fórmula molecular mínima dos telureto de sódio e prata, podemos fazer a seguinte distribuição para a ocupação do sítio de simetria $C_1(4)$, Tabela 4.4:

Tabela 4.4: Número de átomos por molécula dos teluretos de sódio e prata.

Na_2TeO_3 , Ag_2TeO_3	Na_2 , Ag_2	$[TeO_3]$	Átomos por moléculas
Número de átomos	2	4	6

Sabendo que temos 24 átomos na cela unitária, precisamos multiplicar este valor por três para obtermos o número de graus de liberdade. Feito isto, o número total de modos da cela unitária será 72 (3 x 24).

Vibrações do Na, Ag e do grupo poliatômico $[TeO_3]$

$$\begin{aligned} Na_2 = Ag_2 &\implies \text{Translação,} \\ [TeO_3] &\implies \text{Translação.} \end{aligned}$$

De posse da Tabela 5B na referência [36], verificamos que cada sítio de simetria $C_1(4)$, em termos das representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} , contribuem para a representação total dos modos translacionais da seguinte forma, Tabela 4.5:

Tabela 4.5: Representações irredutíveis, para os teluretos de sódio e prata.

C_{2h}	
sítio	representações
$C_1(4)$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$

Portanto, as representações irredutíveis para o Na , ocupando o sítio $C_1(4)$ dentro do grupo fator C_{2h} , são:

$$T : C_1(4) \implies 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u. \quad (4.2)$$

Lembrando que são 8 átomos de sódio (Na) na cela unitária, então temos:

$$T : 8Na - 2C_1(4) \implies 2(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u), \quad (4.3)$$

$$\implies 6(A_g + A_u + B_g + B_u). \quad (4.4)$$

Os modos libracionais para o grupo poliatômico $[TeO_3]$, são distribuídos de acordo com a Tabela 5C na referência [36]:

$$L : 4[TeO_3] - 4C_1(4) \implies 4(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u), \quad (4.5)$$

$$\implies 12(A_g + A_u + B_g + B_u). \quad (4.6)$$

Logo:

$$\Gamma_{crystal} = 2C_1(4)Na + 4C_1([TeO_3]), \quad (4.7)$$

$$\Gamma_{crystal} = 6(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u), \quad (4.8)$$

$$\Gamma_{crystal} = 18A_g + 18A_u + 18B_g + 18B_u. \quad (4.9)$$

Produzindo desta maneira um total de 72 modos vibracionais no telureto de sódio (telureto de prata), uma vez que os modos: A_g, A_u, B_g e B_u são unidimensionais. Aqui, os 24 modos translacionais estão associados ao sódio (prata) e os 48 modos libracionais, pertencente ao grupo poliatômico $[TeO_3]$, são distribuídos entre os telúrios e oxigênios (com 12 deles associado aos telúrios e 36 aos oxigênios). Desta forma, estes 72 modos normais do cristal estão distribuídos entre modos normais vibracionais e acústicos:

- Modos normais acústico (Γ_{ac}).

$$\Gamma_{ac} = A_u + 2B_u. \quad (4.10)$$

- Modos normais vibracionais (Γ_{vib}).

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{cristal} - \Gamma_{ac}, \quad (4.11)$$

$$\Gamma_{vib} = 18A_g + 18A_u + 18B_g + 18B_u - (A_u + 2B_u), \quad (4.12)$$

$$\Gamma_{vib} = 18A_g + 17A_u + 18B_g + 16B_u. \quad (4.13)$$

Os modos ativos no infravermelho e Raman (pela regra de seleção), são:

- Modos infravermelho (Γ_{inf}) e Raman (Γ_{Raman}).

$$\Gamma_{inf} = 17A_u + 16B_u, \quad (4.14)$$

$$\Gamma_{Raman} = 18A_g + 18B_g. \quad (4.15)$$

Portanto, temos 36 modos ativos no Raman ($18A_g + 18B_g$) e 33 modos ativos no infravermelho ($17A_u + 16B_u$).

■ Espectroscopias infravermelho e Raman

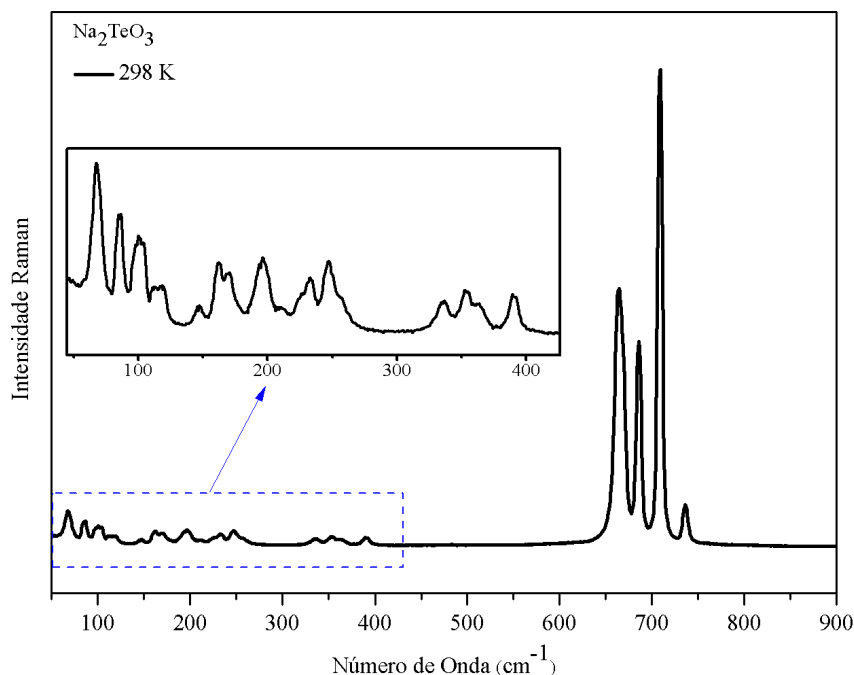
Os espectros Raman dos teluretos de sódio e prata são mostrados nesta subseção, em condições de Temperatura e pressão ambiente. A tentativa de classificação dos modos vibracionais encontrados é feita em comparação com os modos de outros cristais inorgânicos similares e já classificados na literatura, dando-se ênfase a cristais de teluretos do tipo M_2TeO_3 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$ e Ag) [10, 20, 21, 43, 44, 45, 46, 47]. Mas, é fundamental fazermos uma discussão do espectro Raman destes teluretos em condições

ambientes, antes de apresentarmos a evolução destes espectros Raman com variação da Temperatura.

Telureto de Sódio

O espectro Raman do telureto de sódio em pó é apresentado na Figura 4.3, para a região espectral compreendida entre 50 - 900 cm^{-1} . Neste espectro, foram observados experimentalmente 22 modos Raman ativo para a fase monoclinica. Observamos dezessete picos na região espectral de baixo número de onda (50 - 500 cm^{-1}) e cinco picos na região de alto número de onda (500 - 900 cm^{-1}). Este número de modos vibracionais

Figura 4.3: Espectro Raman do Na_2TeO_3 , em condições ambientes.



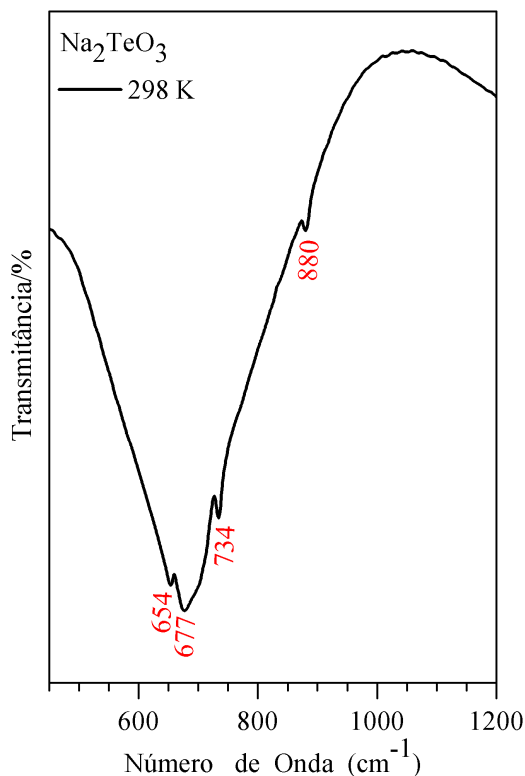
é inferior ao que é previsto pela teoria de grupos (36 modos). No entanto, o fato de termos degenerescências pode ser os possíveis motivos pelos quais isto aconteça. Outra possibilidade pode ser que alguns destes modos não apareçam no Raman do pó da amostra devido à pequena intensidade deles.

Observamos a existência de 13 bandas com número de onda inferior a 300 cm^{-1} , bandas associadas aos modos da rede do cristal. Quatro bandas de baixa intensidade são observadas entre 300 e 400 cm^{-1} , as quais são classificadas como deformações simétricas e antissimétricas. Além destas, quatro bandas são observadas entre 600 e 800 cm^{-1} . É possível observar uma banda estreita e bastante intensa em torno de 708 cm^{-1} , que pode

compreender até dois picos. Além disso, podemos constatar a presença de um pico de baixa intensidade em 736 cm^{-1} , um pico estreito em torno de 685 cm^{-1} e uma banda larga em aproximadamente 669 cm^{-1} . Estes modos vibracionais são geralmente classificados como estiramentos simétricos e antissimétricos.

Fazendo uso da espectroscopia no infravermelho, coletamos o espectro da amostra do telureto de sódio em condições ambientes. Este espectro infravermelho é mostrado na Figura 4.4, no intervalo espectral de 450 a 1200 cm^{-1} . Constatamos a presença de quatro modos vibracionais ativos no espectro infravermelho nesta região espectral. Este

Figura 4.4: Espectro infravermelho do Na_2TeO_3 .



número de modos vibracionais é muito inferior ao que é previsto pela teoria de grupos (33 modos). No entanto, alguns dos fatores que podem contribuir para isto pode ser o intervalo espectral infravermelho mostrado, assim como os mesmos fatores mencionados para o Raman. A classificação tentativa dos modos vibracionais do telureto de sódio é mostrada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Número de onda e classificação tentativa dos modos vibracionais do telureto de sódio, em condições de Temperatura e pressão ambiente.

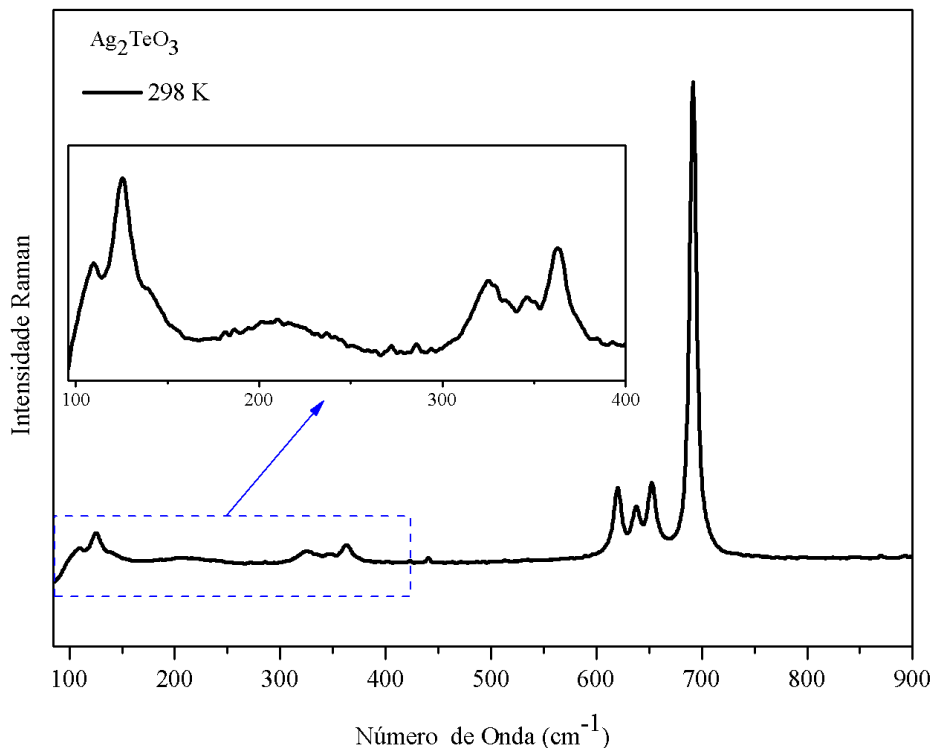
Número de onda (cm^{-1})				Classificação tentativa, nesta dissertação ¹	Referências
Experimental		Literatura			
Raman	Infravermelho	Raman	Infravermelho		
67				M	-
85				o	-
99				d	-
104				o	-
112				s	-
118					-
147				d	-
160				a	-
168					-
222				r	-
232				e	-
246				d	-
254				e	-
<hr/>					
335					-
352				δ^S e δ^{AS}	-
362					-
390					-
<hr/>					
	654				
669		668			[46]
	677		680	$(\nu_{TeO_3}^d)$	[20, 21]
685		689	700		[46]
				$\nu_{TeO_3}^{As}$	[21]
706		703		$(\nu_{TeO_3}^d)$	-
709		712			[46]
	734				
736				$\nu_{TeO_3}^s$	
			750	$(\nu_{TeO_3}^S)$	[20, 21]
		758		$(\nu_{TeO_3}^S)$	-
	880				

¹ δ^S Deformação simétrica, δ^{AS} Deformação assimétrica, ν^S Estiramento simétrico, ν^{AS} Estiramento assimétrico e ν^d Degenerescência.

Telureto de Prata

O espectro Raman do telureto de prata calcinado a 433 K é mostrado na Figura 4.5, região espectral compreendida ente 85 e 900 cm^{-1} . Este espectro está idêntico ao apresentado por D. Linda *et al.* [10], que o identifica na fase monoclinica. Assim, temos um primeiro indício que o Ag_2TeO_3 também encontra-se na mesma fase do Na_2TeO_3 . Neste espectro, constatamos um total de 12 picos vibracionais ativos no Raman. Podemos perceber que este número de modos vibracionais é muito menor do que o previsto pela teoria de grupos (36 modos), os possíveis fatores que contribuem para isto acontecer pode ser os mesmos citados para o telureto de sódio, ou seja, degenerescência e baixa intensidade dos modos.

Figura 4.5: Espectro Raman do telureto de prata, em condições ambientes.

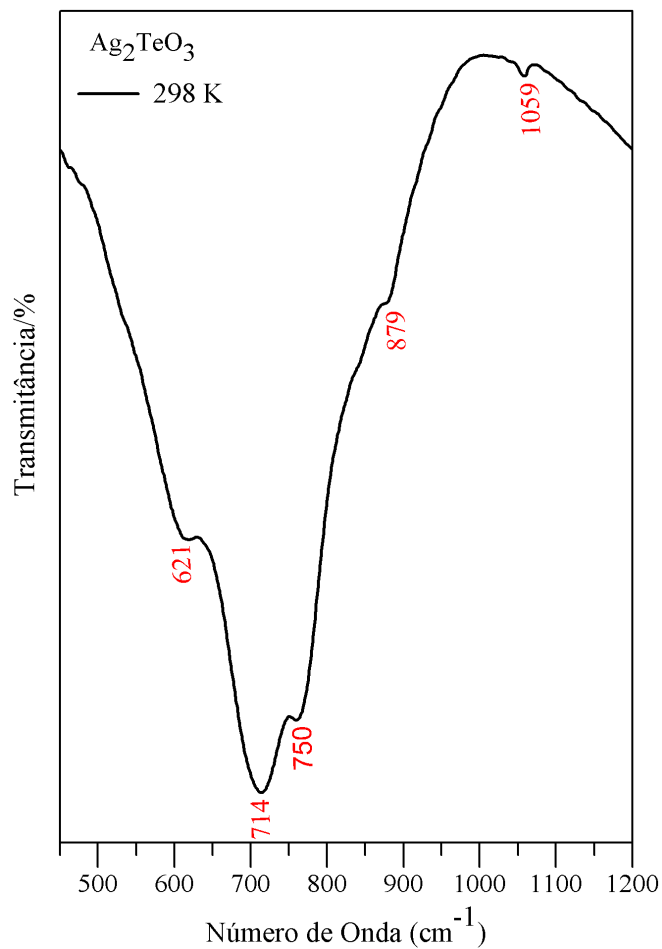


Observamos sete bandas na região espectral de baixo número de onda (85 - 500 cm^{-1}) e quatro bandas na de alto número de onda (500 - 900 cm^{-1}). Quatro destas bandas foram observadas abaixo de 300 cm^{-1} , classificadas como modos da rede. Entre 300 e 500 cm^{-1} , constatamos três bandas de baixa intensidade. De acordo com a literatura, estas bandas são classificadas como deformações simétricas e antissimétricas [46]. Para a região de 500 a 900 cm^{-1} , notamos a existência de três bandas de baixa intensidade a 620, 637 e 652 cm^{-1} . Também podemos observar neste espectro uma banda em torno de 695 cm^{-1} ,

que comporta os picos 691 e 700 cm^{-1} . Estes modos vibracionais e aqueles em 620, 637 e 652 cm^{-1} são classificados como estiramento simétrico e antissimétrico.

O espectro infravermelho do telureto de prata é mostrado na Figura 4.6, no intervalo espectral de 450 a 1200 cm^{-1} . Constatamos a presença de cinco modos vibracionais ativo, nesta região espectral. Assim, para uma melhor visualização da classificação tenta-

Figura 4.6: Espectro infravermelho do Ag_2TeO_3 .



tiva dos modos vibracionais do telureto de prata, podemos analisar a Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Número de onda e classificação tentativa dos modos vibracionais do telureto de prata, à Temperatura ambiente.

Número de onda (cm^{-1})		Número de onda (cm^{-1})		Classificação tentativa, nesta dissertação ²	Referências
Experimental		Literatura			
Raman	Infravermelho	Raman	Infravermelho		
106					-
125				Modos	-
131				da	-
208		210		rede	[10]
<hr/>					
326				δ^S e δ^{AS}	
346					
363					
<hr/>					
		614			[47]
620	621	620			[10]
			630 ($\nu_{TeO_3}^d$)		[48]
637		640	640 ($\nu_{TeO_3}^d$)	$\nu_{TeO_3}^{As}$	[10, 20]
			645		[47]
652		650			[10]
			680 ($\nu_{TeO_3}^s$)		[20, 48]
691		692			[47]
700		700		$\nu_{TeO_3}^s$	[10]
	714				
	750				
	879				
	1059				

² δ^S Deformação simétrica, δ^{AS} Deformação assimétrica, ν^S Estiramento simétrico, ν^{AS} Estiramento assimétrico e ν^d Degenerescência.

4.1.3 Espectroscopia Raman para o Telureto de Sódio com Variações de Temperatura

Com o parâmetro termodinâmico da Temperatura, podemos entender vários aspectos da dinâmica do cristal. Assim, na evolução térmica do telureto de sódio, durante o aquecimento e resfriamento, foi observado a sua resposta térmica através de espectroscopia Raman, onde foram colhidos os espectros Raman em uma variação da Temperatura entre 298 e 823 K. A evolução térmica dos espectros Raman do telureto de sódio é mostrada na Figura 4.7, para a região espectral de 50 a 900 cm^{-1} . Estes espectros foram divididos em uma região espectral de baixo número de onda (50 - 500 cm^{-1}) e outra de alto número de onda (500 - 900 cm^{-1}), para uma melhor descrição e análise.

Dos dezessete picos observados na região espectral de baixo número de onda, um deles desaparece em aproximadamente 460 K (254 cm^{-1}) e outros dois em torno de 700 K (168 e 362 cm^{-1}), observamos ainda inversão de intensidade entre dois dos primeiros picos desta região espectral (picos inicialmente abaixo de 100 cm^{-1}). Além disso, podemos observar que todos estes picos vibracionais estão deslocando-se para menores números de onda (*red shift*), com o aumento da Temperatura.

Para a região de alto número de onda não houve desaparecimento de nenhum dos cinco picos observados no espectro Raman, mas observamos modificações nas bandas em torno da mesma Temperatura, assim como descontinuidades e mudanças de intensidade. Observa-se também, com o aumento da Temperatura, o deslocamento de quase todos estes cinco picos vibracionais para menores números de onda, principalmente o que inicia em 736 cm^{-1} . Vale salientar que, estas modificações são melhores observadas nos gráficos das frequências vibracionais ω , em função da temperatura T. Quando realizado uma ampliação, Figura 4.8, nas curvas $\omega \times T$ dos picos em função da Temperatura, observamos descontinuidades destes modos em ~ 700 K, ao realizar a análise da largura a meia altura deste modos (Figura 4.9) confirmamos a descontinuidade nesta Temperatura, mas também confirmamos mudança em ~ 450 K. Assim, podemos sugerir que o Na_2TeO_3 durante o processo de aquecimento sofre uma mudança conformacional em ~ 450 K e uma transição de fase de primeira ordem em ~ 700 K.

Figura 4.7: Evolução dos espectros Raman do telureto de sódio (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 298 a 823 K.

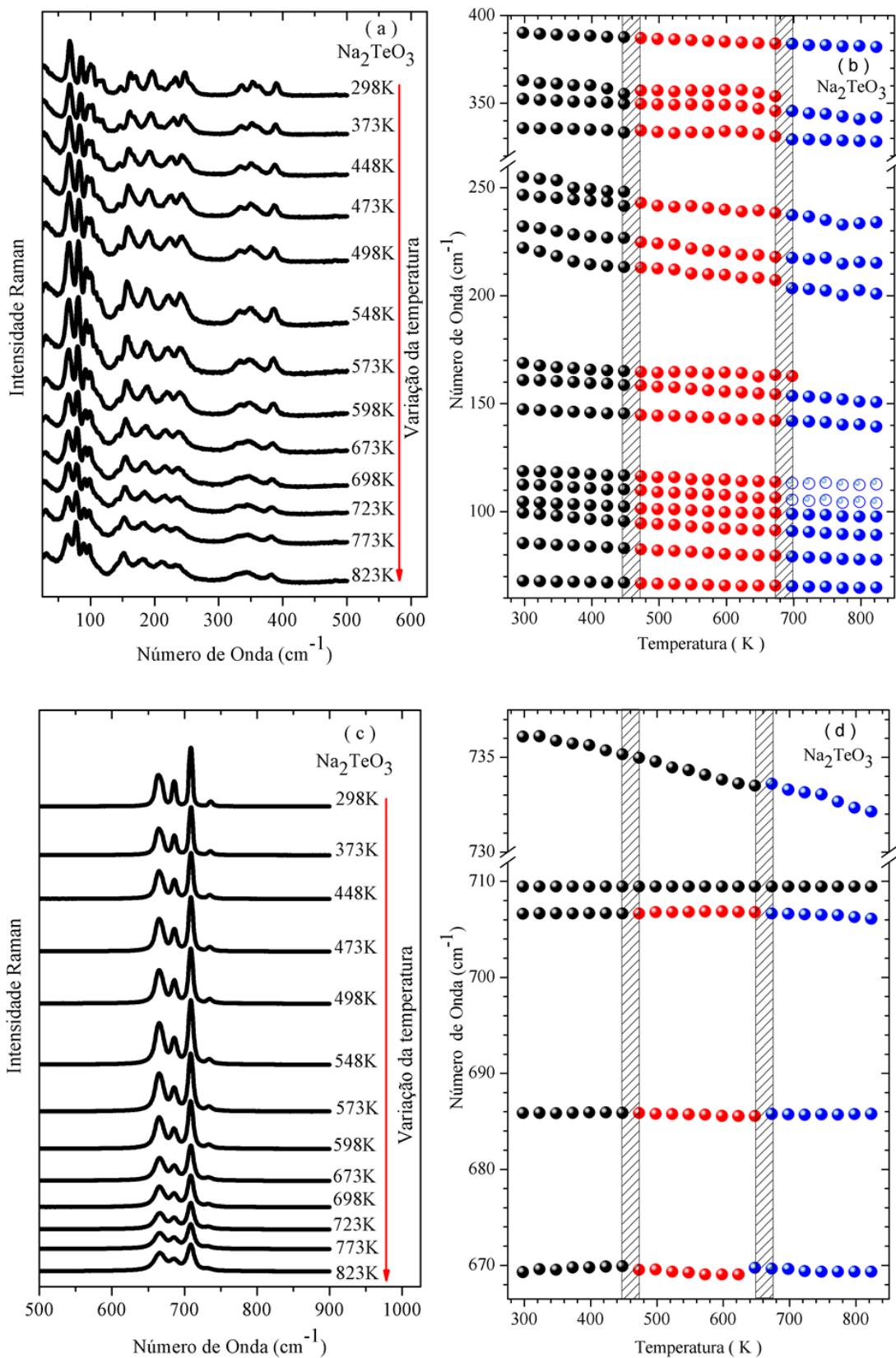


Figura 4.8: Ampliação do gráfico de número de onda (região de alto número de onda).

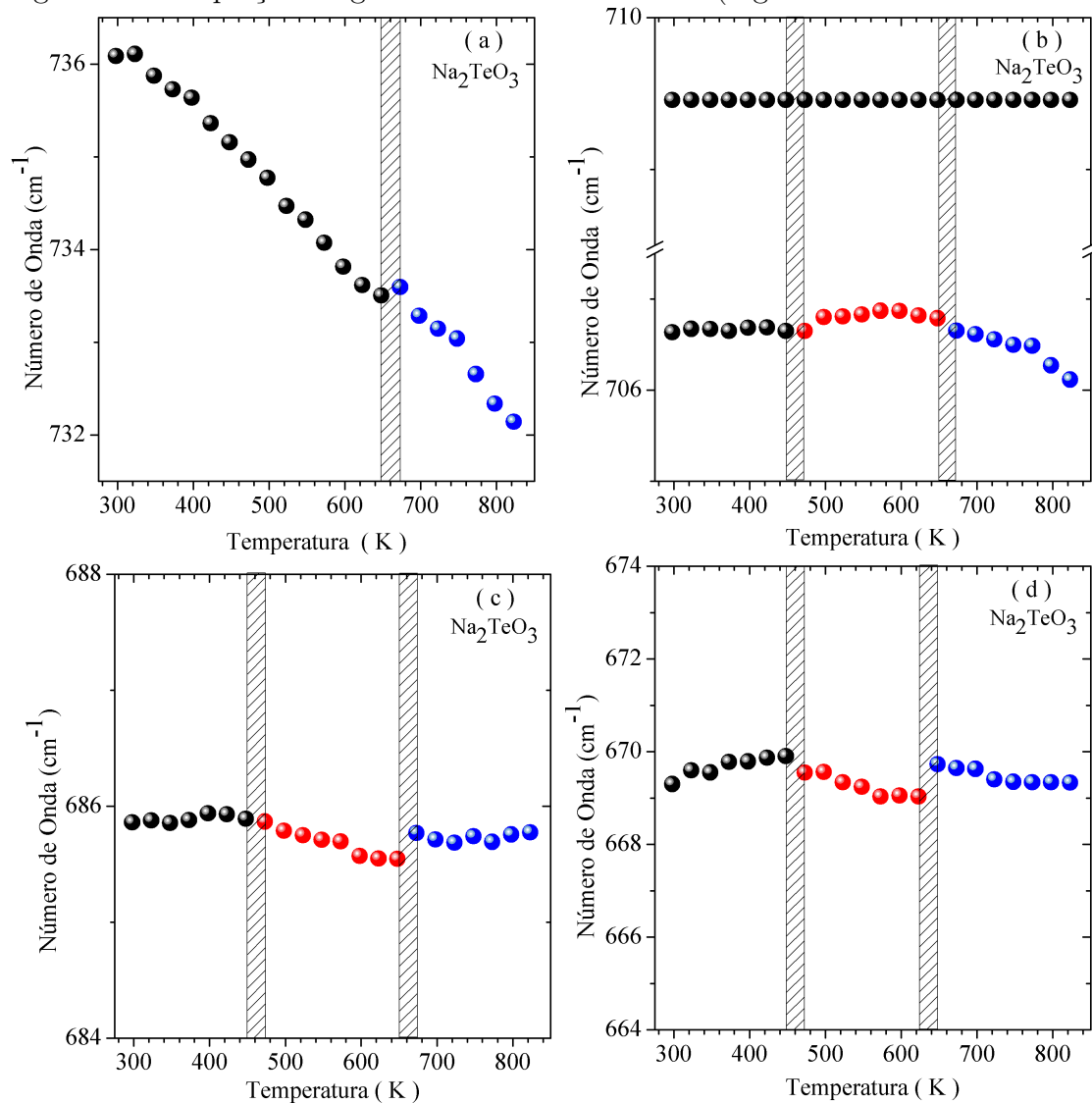
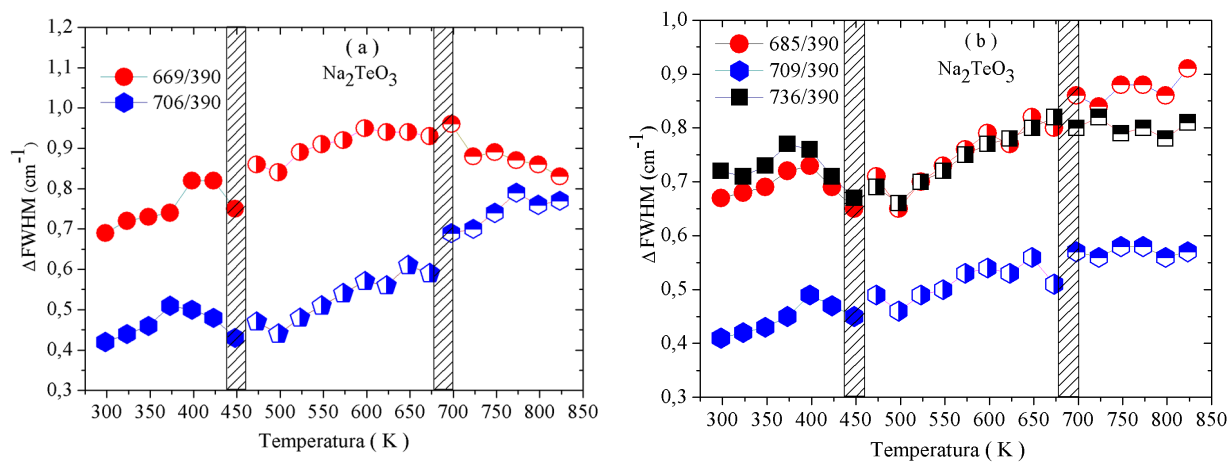
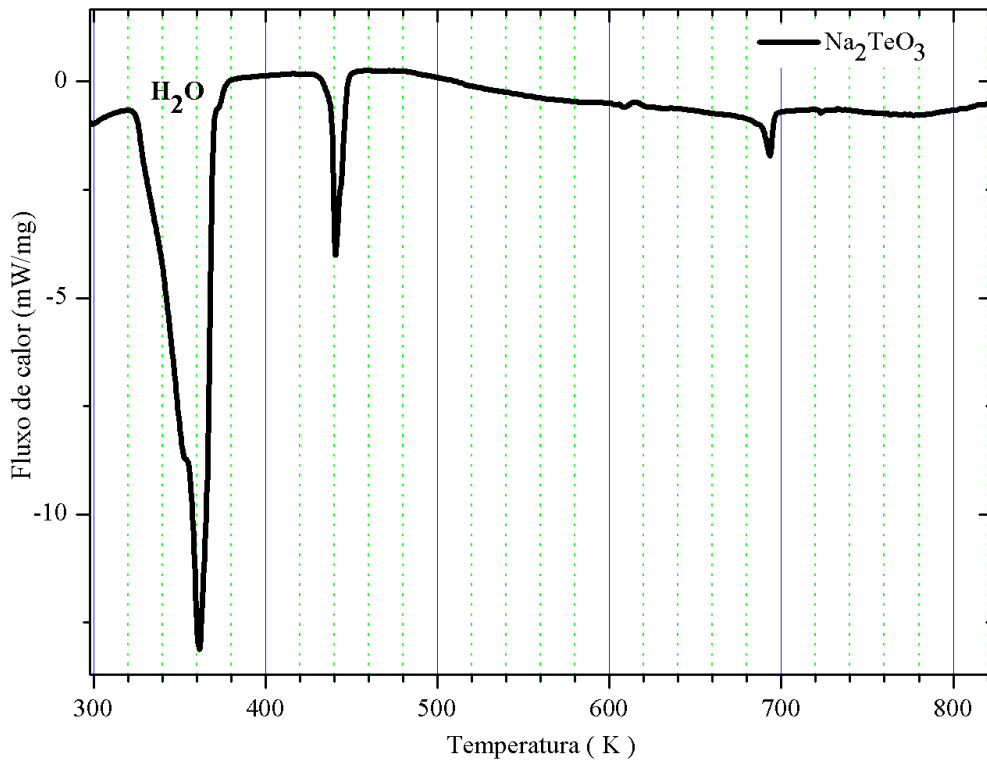


Figura 4.9: Variação da largura a meia altura em função da Temperatura.



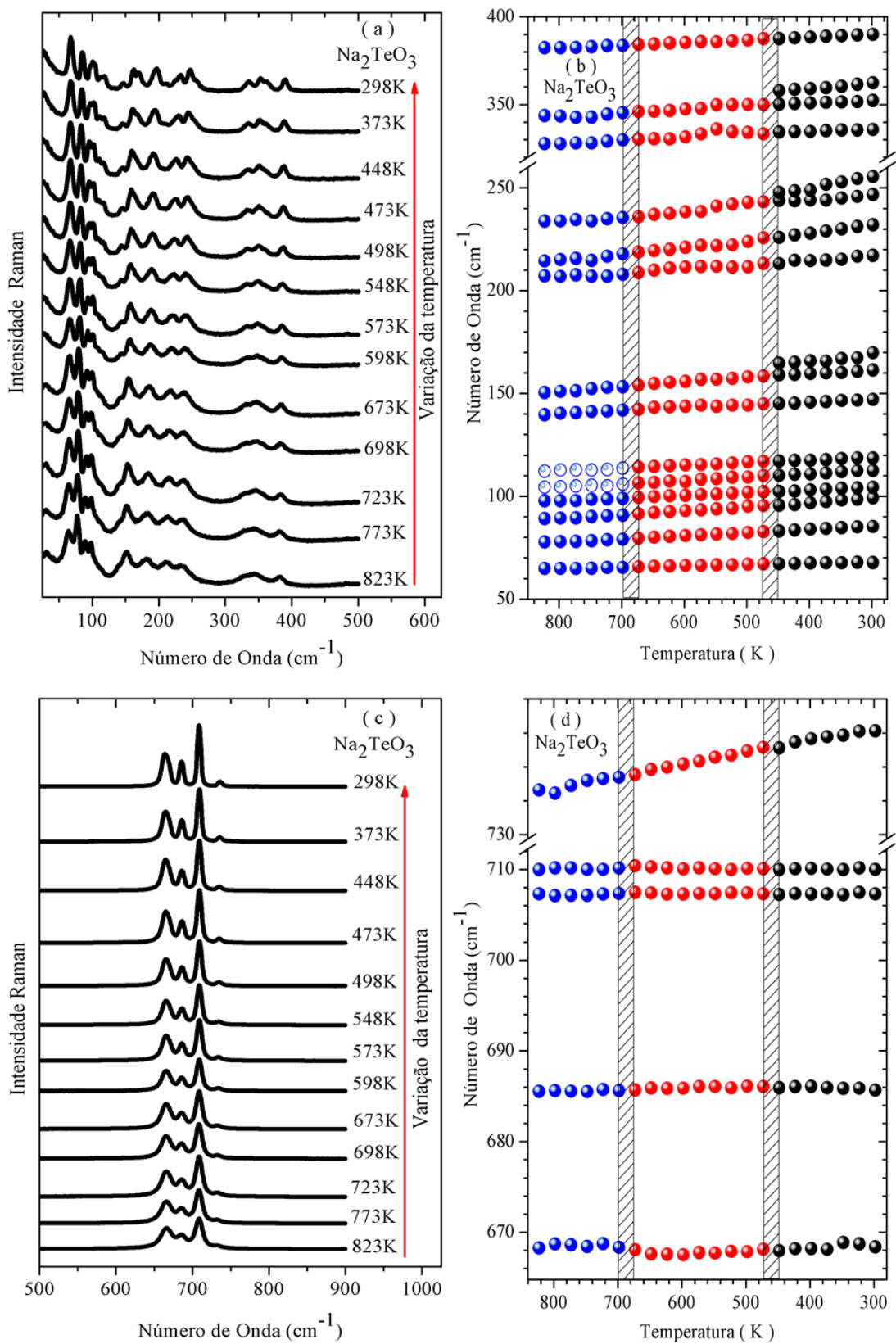
Para confirmar tais transições foi realizado à análise de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura). Na Figura 4.10 temos a curva de DSC para o Na_2TeO_3 com razão de aquecimento de 10 K/min. Nesta curva podemos observar três eventos: o primeiro, tendo início em 322 K e máximo em 362 K; o segundo, iniciando em 431 K e máximo em 442 K e o terceiro inicia em 680 K e máximo em 693 K. Assim, os eventos observados em 442 e 693 K na análise de DSC confirma as transições descritas na análise Raman. O primeiro evento da análise de DSC (com máximo em 362 K) não foi observado nos espectros Raman, sendo observada apenas na análise da largura a meia altura. A explicação para tal evento ser observado na análise de DSC e não ter sido observado também na Raman pode ser a eliminação de água adsorvida pela superfície do material.

Figura 4.10: Calorimetria Diferencial de Varredura para o Na_2TeO_3 .



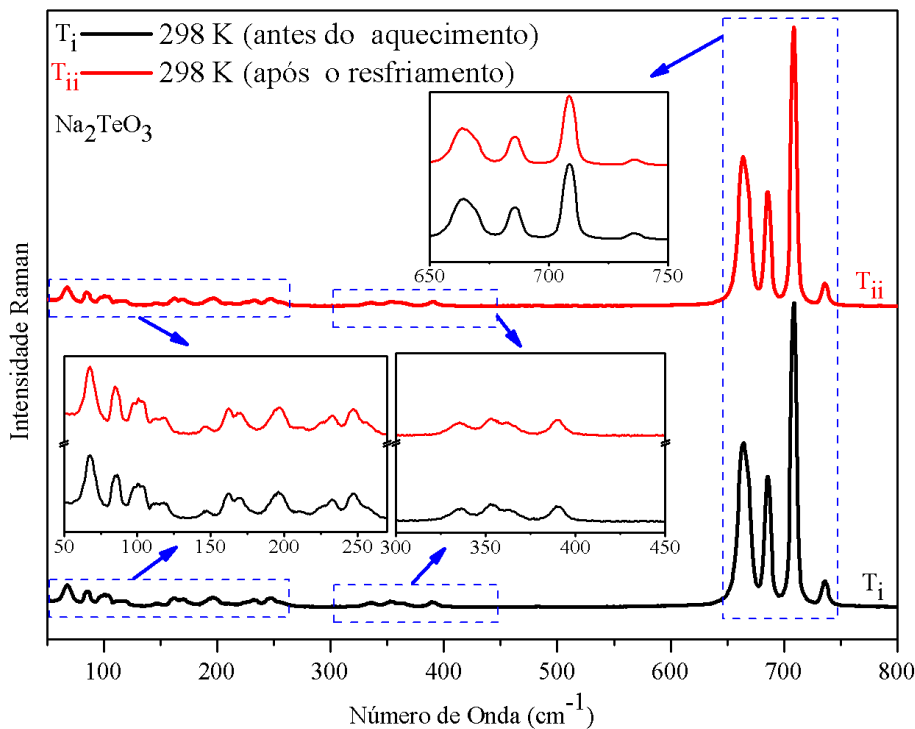
A Figura 4.11 mostra os espectros Raman do Na_2TeO_3 durante o resfriamento da amostra, para a região espectral de 50 a 900 cm^{-1} . Observamos na região de baixo número de onda, o reaparecimento dos modos que havia desaparecidos em ~ 700 K e em torno de 448 K. Já os picos da região de alto número de onda apresentam modificações, descontinuidade dos picos em ~ 669 cm^{-1} . Este resultado mostra que a transição de fase de primeira ordem ocorrida em ~ 700 K no aquecimento tem uma histerese de ~ 250 K.

Figura 4.11: Evolução dos espectros Raman do telureto de sódio (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 823 a 298 K.



O espectro Raman do telureto de sódio, antes e após o aquecimento, é mostrado na Figura 4.12. Quando comparamos estes dois espectros, observamos que o espectro foi recuperado o que nos leva a afirmar que a transição de fase de primeira ordem é reversível.

Figura 4.12: Espectro Raman do Na_2TeO_3 , antes e após o aquecimento.

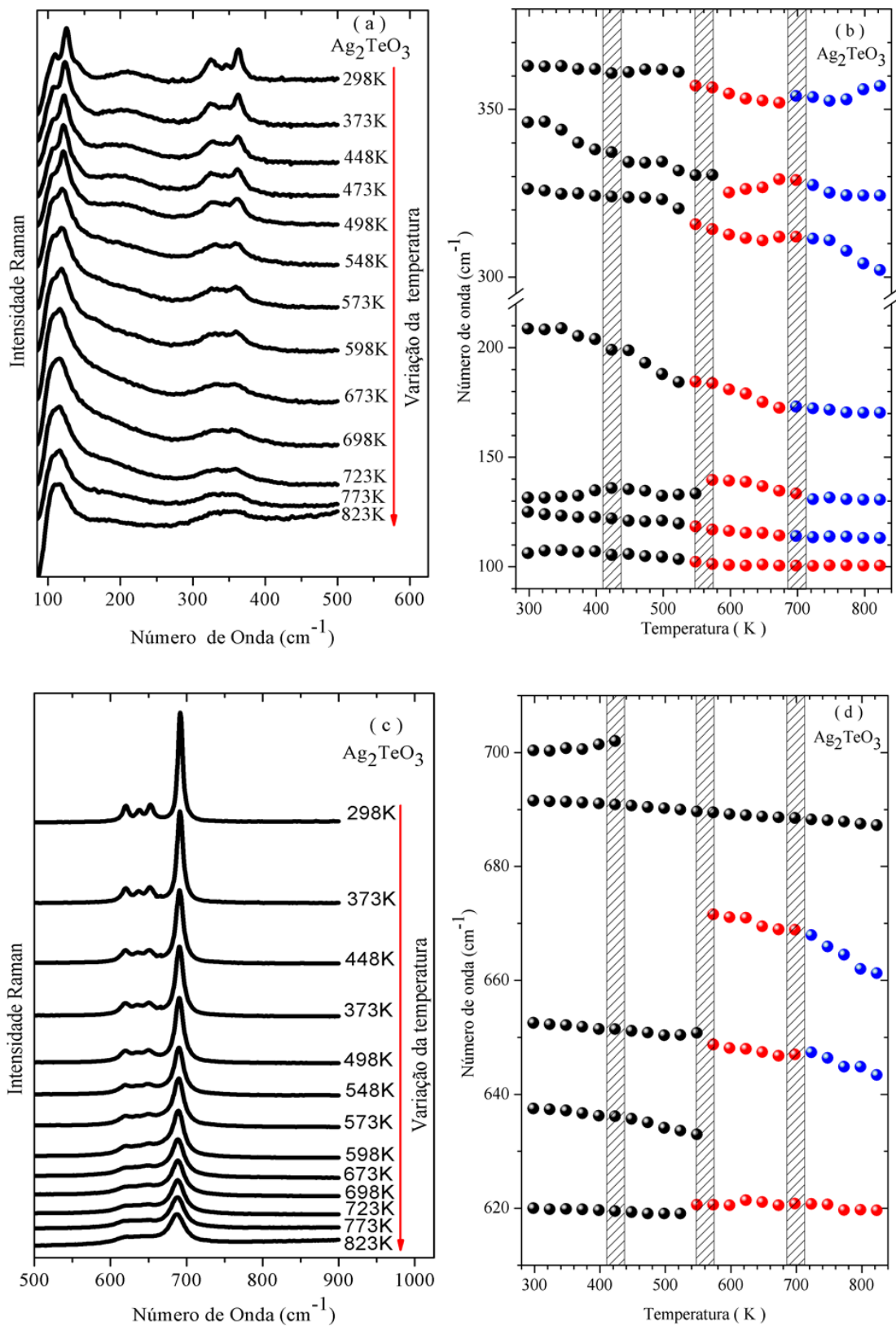


4.1.4 Espectroscopia Raman para o Telureto de Prata com Variações de Temperatura

Para a evolução térmica dos espectros Raman do telureto de prata, a amostra foi aquecida de 298 K até 823 K. Feito isto, resfriamos a mesma de 823 K até chegar à Temperatura de 298 K. Assim, para uma melhor compreensão da evolução e dos gráficos de número de onda destes espectros, semelhante ao Na_2TeO_3 , eles foram divididos em duas regiões espectrais. Regiões estas de baixo ($85 - 500 \text{ cm}^{-1}$) e alto número de onda ($500 - 900 \text{ cm}^{-1}$), Figura 4.13.

Observando esta evolução dos espectros Raman do Ag_2TeO_3 , na região de baixo número de onda, podemos perceber o deslocamento dos picos 106 e 125 cm^{-1} para menores números de onda, com a variação da Temperatura. Quanto aos outros picos, eles deslocam-se tanto para menores (*red shift*) quanto para maiores números de onda (*blue shift*).

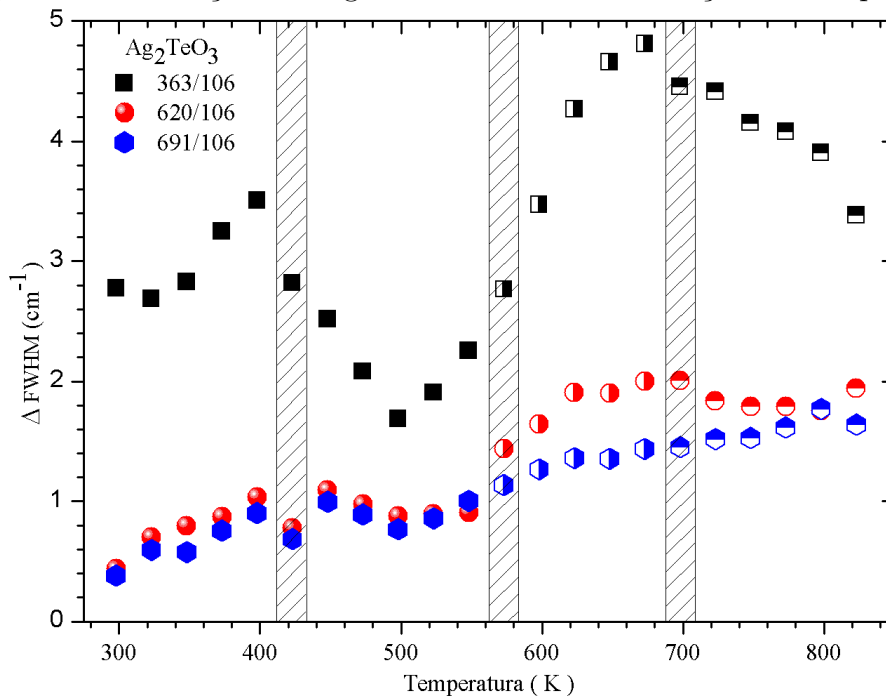
Figura 4.13: Evolução dos espectros Raman do telureto de prata (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 298 a 823 K.



Já os picos observados na região de alto número de onda, praticamente todos eles deslocam-se para baixos números de onda, mesmo depois de sofrerem a descontinuidade. Uma exceção é o pico que inicia em 700 cm^{-1} e desloca-se para maiores números de onda. Ainda analisando estes espectros, produzidos durante o aquecimento da amostra, notamos descontinuidades nas bandas para os intervalos de Temperatura de aproximadamente 573 a 618 K e de 698 a 723 K. Além disto, nota-se o desaparecimento de uma das bandas ($\sim 702\text{ cm}^{-1}$) em torno de 423 K. Assim como, o desaparecimento ($\sim 638\text{ cm}^{-1}$) e surgimento de uma banda ($\sim 670\text{ cm}^{-1}$) entre 548 e 573 K.

Como também realizado para o Na_2TeO_3 , realizamos a análise da largura a meia altura (Figura 4.14). Nesta figura podemos observar três descontinuidades na largura a meia altura da razão dos picos 363, 620 e 691 cm^{-1} pelo pico em 106 cm^{-1} , sendo o primeiro destes eventos entre 400 e 420 K, o segundo entre 553 e 573 K e o terceiro e último entre 680 e 700 K, intervalos estes coincidentes com as Temperaturas em que ocorrem as alterações dos espectros Raman. Assim, podemos dizer que o Ag_2TeO_3 , durante o processo de aquecimento, sofre duas transformações de fase de primeira ordem: uma transformação de fase em $\sim 573\text{ K}$ e outra em torno de 700 K.

Figura 4.14: Variação da largura a meia altura em função da Temperatura.



Estas duas transições são bem relatadas na literatura por Sharma e Batra [14], fazendo uso da calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os referidos autores identi-

cam uma transformação irreversível da fase tetragonal (transição exotérmica) para a fase monoclinica em uma faixa de Temperatura de 578 a 604 K e uma transformação reversível (transição endotérmica) da fase monoclinica para uma fase não identificada entre 695 a 717 K, retornando à fase monoclinica no resfriamento.

Poderíamos supor então que após o tratamento térmico (em 433 K) o material cristaliza-se na fase tetragonal, devido ocorrer as duas transições em mesma Temperatura observada no trabalho de Sharma e Batra [14], embora seja observadoa uma alteração dos espectros em 400 K e não relatado por Sharma e Batra [14]. Mas para que esse material estivesse na fase tetragonal, a primeira transição de fase deveria ser irreversível, o que não é observado no experimento após o resfriamento.

Nos espectros produzidos durante o resfriamento da amostra, observamos uma mudança nas bandas espectrais para a variação da Temperatura de 573 a 598 K (Figura 4.15). Além desta, outra mudança também é observada entre 673 e 698 K. Estas mudanças nas bandas espectrais poderiam ser interpretadas respectivamente como as transições irreversível e reversível descrito por Sharma e Batra [14], em que a amostra retorna à fase monoclinica na transformação reversível [14]. Vale salientar que, estas mudanças nas bandas espectrais são observadas tanto nas regiões de baixo quanto nas regiões de alto número de onda. Entretanto, quando observamos e comparamos os espectros Raman do telureto de prata, antes e após o aquecimento (Figura 4.16), vemos que o espectro foi recuperado o que nos leva a afirmar que as transições são reversíveis. Assim, podemos afirmar que esta fase trata-se da monoclinica, como identificada por D. Linda *et al.* [10], e que este material passa por duas transições de fase, sendo as mesmas reversíveis.

Figura 4.15: Evolução dos espectros Raman do telureto de prata (a, c) com seu gráfico de número de onda (b, d), em uma variação de Temperatura de 823 a 298 K.

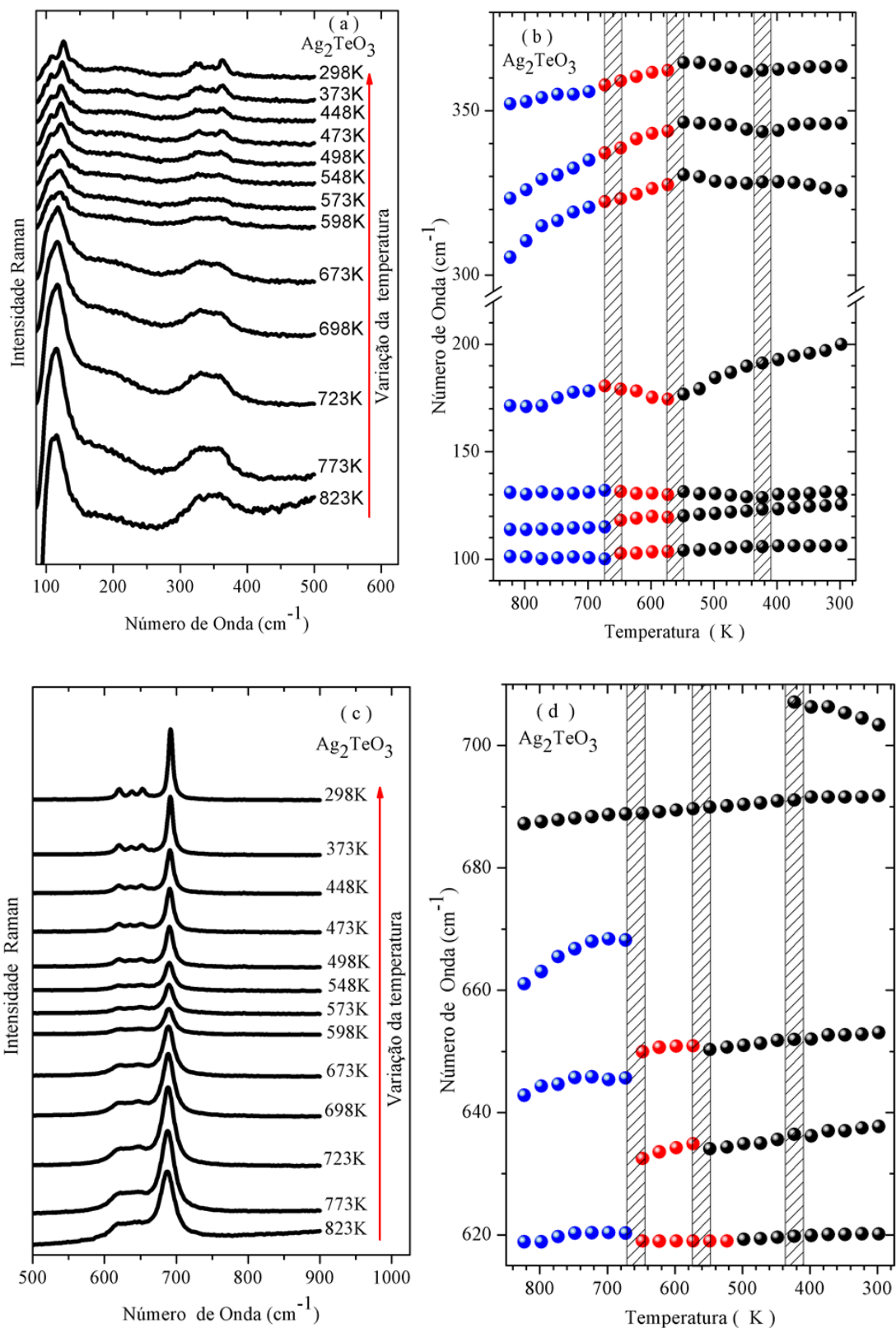
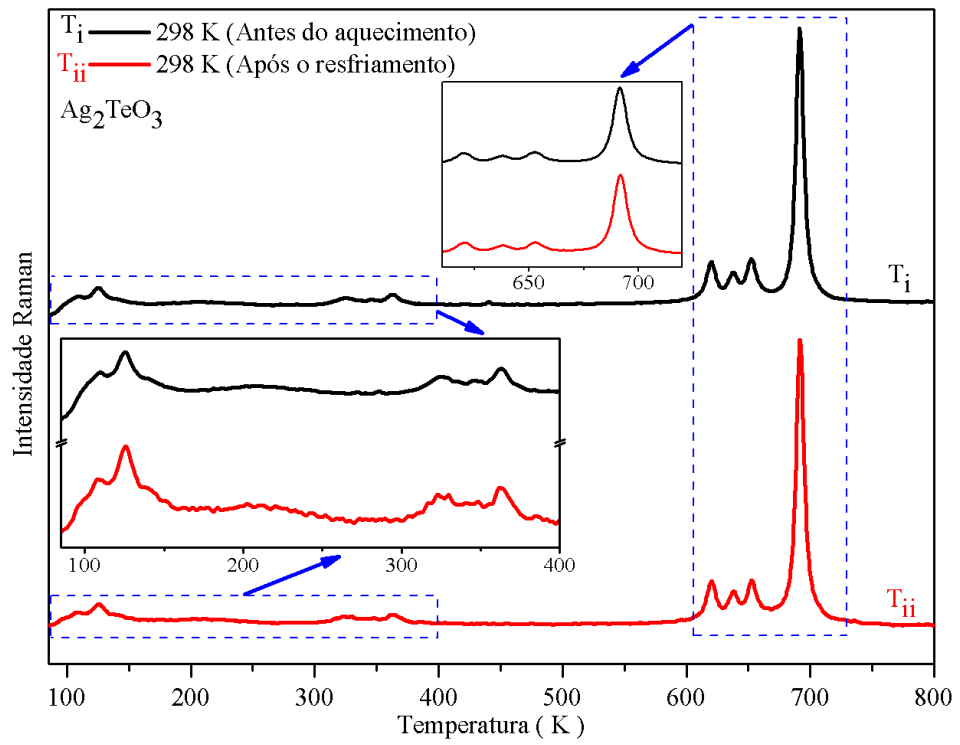


Figura 4.16: Espectro Raman do Ag_2TeO_3 , antes e após o aquecimento.



Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

O telureto de prata foi sintetizado pelo método de coprecipitação em meio aquoso. A caracterização do telureto de sódio, através da difração de raios-X e à Temperatura ambiente, mostrou que este telureto cristaliza-se na fase monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , $N^\circ 14$). Na evolução dos espectros Raman do telureto de sódio sob variação de Temperatura, observamos uma inversão de intensidade entre os dois primeiros picos (picos inicialmente abaixo de 100 cm^{-1}). Observamos ainda descontinuidades nos modos vibracionais em $\sim 700\text{ K}$, sendo confirmada ao analisar a largura a meia altura destes modos e fazendo uso do DSC. Assim, podemos sugerir que o Na_2TeO_3 (durante o processo de aquecimento) sofre uma mudança conformacional em $\sim 450\text{ K}$ e uma transição de fase de primeira ordem em $\sim 700\text{ K}$. Observando a evolução dos espectros Raman do Ag_2TeO_3 , produzidos durante o aquecimento e resfriamento da amostra, constatamos duas transições de fase de primeira ordem: uma transformação de fase em $\sim 573\text{ K}$ e outra em torno de 700 K , podendo assim afirmar que se trata da fase monoclinica e que ela passa por duas transições de fase, sendo as mesmas reversíveis. Quanto às perspectivas e trabalhos futuros, pretendemos estudar estes teluretos em baixas Temperaturas, visto que não observamos nenhum estudo sob estas condições; dopar o Na_2TeO_3 com outros materiais e estudar os mesmo, assim como o Ag_2TeO_3 , com variação de pressão.

Referências Bibliográficas

- [1] Knockaert Guy. Tellurium and Tellurium Compounds. American Cancer Society, 35: 685 - 695, 2011. doi: 10.1002/14356007.a26_177.pub2
- [2] T. G. Chasteen, D. E. Fuentes, J. C. Tantalén, and C. C. Vsquez. Tellurite: history, oxidative stress, and molecular mechanisms of resistance. FEMS Microbiology Reviews, 33 (4): 820 - 832, 2009. doi: 10.1111/j.1574-6976.2009.00177.x
- [3] Tellurium and its inorganic compounds [MAK Value Documentation, 2006]. American Cancer Society, 22: 282 - 307, 2012. doi:10.1002/3527600418.mb1349480vere0022
- [4] Blackadder, E. S., and W. G. Manderson. Occupational Absorption of Tellurium: A Report of Two Cases. British Journal of Industrial Medicine, 32 (1): 59 - 61, 1975. <http://www.jstor.org/stable/27722965>.
- [5] Keall, J. H. H., Martin, N. H., & Tunbridge, R. E. Accidental Poisoning due to Sodium Tellurite. British Journal of Industrial Medicine, 3 (3): 175 - 176, 1946.
- [6] M. F. Alam. Toxicity of sodium tellurite (Na_2TeO_3) against *Aedes caspius* larvae in Gizan, Southwestern region, Kingdom of Saudi Arabia. Environment Conservation Journal, 15 (3): 29 - 33, 2014.
- [7] Mohammad Alam, M. M. Shafi, Sivakumar Sivagurunathan Moni, Tarique Anwer, Gyas Khan, and F. Islam. Anti bacterial toxicity of Sodium Tellurite (ST) against selected bacterial strains, 7: 499 - 501, 2014.
- [8] Francesca Borsetti, Antonio Toninello, and Davide Zannoni. Tellurite uptake by cells of the facultative phototroph *rhodobacter capsulatus* is a ΔpH - dependent process. FEBS Letters, 554 (3): 315 - 318, 2003. doi: 10.1016/S0014-5793(03)01180-3

- [9] Nobutake Kanematsu, Masako Hara, and Tsuneo Kada. Rec assay and mutagenicity studies on metal compounds. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 77 (2): 109 - 116, 1980. doi: 10.1016/0165-1218(80)90127-5
- [10] D. Linda, M. Dutreilh-Colas, D. Hamani, P. Thomas, A. Mirgorodsky, J.-R. Ducre, O. Masson, M. Loukil, and A. Kabadou. New glasses within the $Tl_2O - Ag_2O - TeO_2$ system: Thermal characteristics, raman spectra and structural properties, 45: 1816 - 1824, 2010. doi: 10.1016/j.materresbull.2010.09.024
- [11] Victor. Lenher and Edward. Wolesensky. A study of the metallic tellurites. *Journal of the American Chemical Society*, 35(6): 718 - 733, 1913. doi: 10.1021/ja02195a007
- [12] R. Masse, J.C. Guitel, and I. Trodjman. Preparation chimique et structure cristalline des tellurites de sodium et d'argent: Na_2TeO_3 , Ag_2TeO_3 . *Materials Research Bulletin*, 15: 431 - 436, 1980. doi:10.1016/0025-5408(80)90048-3.
- [13] S. R. Bharadwaj and G. Chattopadhyay, Characterization of silver tellurite. *Journal of Solid State Chemistry*, 80: 256 - 265, 1989. doi:10.1016/0022-4596(89)90088-1
- [14] I. B. Sharma and S Batra. Characterization and thermoanalytical investigations of silver tellurite, 35: 2199 - 2212, 1989. doi: 10.1007/BF01911884
- [15] G. G. Gospodinov and T. S. Todorov. Silver tellurites and their thermal dissociation. *Thermochimica Acta*, 99: 139 - 143, 1986. doi:10.1016/0040-6031(86)85275-3
- [16] Hans-Jürgen Thümmel and Rudolf Hoppe. Über die tellurite der alkalimetalle vom typ $M_2TeO_3^1$, 29: 28 - 31, 1974. doi: 10.1515/znb-1974-1-211
- [17] Garaga, M.N.; Werner-Zwanziger, U.; Zwanziger, J.W. ^{125}Te NMR probes of tellurium oxide crystals: Shielding-structure correlations. *Inorg. Chem*, 57: 892 - 898, 2018. doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b02913
- [18] Kristin Persson. Materials Data on Na_2TeO_3 (SG:14) by Materials Project, 2014. An optional note. doi: 10.17188/1265187
- [19] Kristin Persson. Materials Data on Ag_2TeO_3 (SG:14) by Materials Project, 2016. An optional note. doi: 10.17188/1192874

- [20] M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, and L. Markova. Infrared-spectral investigation of tellurites. *Materials Research Bulletin*, 17 (9): 1121 - 1129, 1982. doi: 10.1016/0025-5408(82)90059-9
- [21] N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata, and S. Shibusawa. Properties and structure of the binary tellurite glasses containing mono- and di-valent cations. *Journal of the Ceramic Association, Japan*, 86 (995): 316 - 326, 1978. doi:10.2109/jcersj1950.86.995_316
- [22] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr*, 44: 1272 - 1276, 2011. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [23] Ruchita S. Das and Y.K. Agrawal. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57 (2): 163 - 176, 2011. doi: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003
- [24] D. E. Bugay, P.A. Martogolio Smith, in: S. Jickells, A. Negrusz (Eds.), *Clarke's Analytical Forensic Toxicology*, third ed., Pharmaceutical Press, London. 421 - 468, 2008 (Chapters 16 and 17).
- [25] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2 ed., Editora UNESP, São Paulo, 2008.
- [26] Smekal, Adolf. Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. *European Physical Journal A - EUR PHYS J A*, 32: 241 - 244, 1925. 10.1007/BF01331666.
- [27] R.S. Das, Y.K. Agrawal, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, *Vib. Spectrosc*, 57: 163 - 176, 2011. doi:10.1016/j.vibspec.2011.08.003.
- [28] C. L. Lima, *Estudo espectroscópico de materiais: A múltipla aplicabilidade da espectroscopia Raman na caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados*, Tese de doutorado (Departamento de Física), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2011.
- [29] Barbosa, L. C. A.; *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, Ed. da UFV: Viçosa, 2013.

- [30] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic frequencies, Third ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester. 2001.
- [31] Douglas A Skoog, F. James Holler, and Timothy A Nieman. Principles of instrumental analysis. Philadelphia: Saunders College Pub.; Orlando, Fla.: Harcourt Brace College Publishers, 5th ed edition, 1998. Some copies have imprint: Brooks/Cole, Thomson Learning, with same ISBN.
- [32] P. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, 2011.
- [33] I. S. Oliveira e V. L. B. de Jesus. Introdução a Física do Estado Sólido. Livraria da Física, 2005.
- [34] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8a Ed., Wiley, 2004.
- [35] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. Solid state physics. Thomson Learning, Toronto, 1 edition, January 1976.
- [36] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, Normal mode determination in crystals, J. Raman Spectrosc, 10: 253 - 290, 1981. doi:10.1002/jrs.1250100152.
- [37] W. G. Fateley, Neil T. McDevitt, and Freeman F. Bentley Appl. Spectrosc, 25 (2): 155 - 173, 1971. doi:10.1366/000370271779948600
- [38] David Tuschel. The correlation method for the determination of spectroscopically active vibrational modes in crystals, 30: 2015.
- [39] W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt, and F.F. Bentley, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method (Wiley-Interscience, New York, 1972).
- [40] J.R. Ferraro and J.S. Ziomek, Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure, 2nd ed. (Plenum Press, New York, 1975)
- [41] S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, Theory of Groups and Its Application to Physical Problems, 3rd ed. (Bangalore Press, Bangalore, India, 1962).

- [42] M. C. Mehra and S. M. Kahn. Aqueous Reactions of Sparingly Soluble Tellurites I. Silver Tellurite. *Canadian Journal of Chemistry*, 50 (11): 1788 - 1791, 1972. doi:10.1139/v72-287
- [43] Luca Dalessio, Fabio Pietrucci, and Marco Bernasconi. First principles study of the vibrational properties of Li_2TeO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids - J PHYS CHEM SOLIDS*, 68: 438 - 444, 2007. doi: 10.1016/j.jpacs.2006.12.027
- [44] O. Noguera, T Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, M Smirnov, P Thomas, and J.-C Champarnaud-Mesjard. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330: 50 - 60, 2003. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.052
- [45] F. Folger. Die kristallstruktur von Li_2TeO_3 , 411: 103 - 110, 1975. doi: 10.1002/zaac.19754110203
- [46] Takao Sekiya, Norio Mochida, Atsushi Ohtsuka, and Mamoru Tonokawa. Raman spectra of $MO_{1/2} - TeO_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144 (C): 128 - 144, 1992. doi: 10.1016/S0022-3093(05)80393-X
- [47] J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, S. Rossignol, J.M. Rau, B. Tanguy, J.J. Videau, and J. Portier. Investigation by raman scattering of the $[TeO_2 - RMO_{0.5}]$ (M = Ag or Tl) glasses and of the related ionic conductors $[TeO_2 - RMO_{0.5}]_{(1-x)}[AgI]_x$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 170 (2): 167 - 174, 1994. doi:10.1016/0022-3093(94)90043-4
- [48] S. Rossignol, J.M. Rau, B. Tanguy, J.J. Videau, and J. Portier. Glass formation and conductivity in the $AgI - AgO_{0.5} - TeO_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 155 (1): 77 - 84, 1993. doi:10.1016/0022-3093(93)90473-B