

Eduardo Barbosa Araújo

**Hidrogeno Tartarato de Potássio Sob
Condições Extremas**

Fortaleza

20 de julho de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

A688h	<p data-bbox="564 1435 919 1469">Araújo, Eduardo Barbosa</p> <p data-bbox="564 1487 1366 1624">Hidrogeno Tartarato de Potássio Sob Condições Extremas / Eduardo Barbosa Araújo. - Fortaleza: [s.n.],2010 83 f.: il.</p> <p data-bbox="564 1641 1366 1727">Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física</p> <p data-bbox="619 1744 1235 1778">Orientador: Francisco Erivan de Abreu Melo</p> <p data-bbox="564 1796 1366 1881">1. Espectroscopia Raman. 2. Tartarato. 3. Altas Pressões. I. Título.</p> <p data-bbox="1259 1928 1366 1962">535.846</p>
-------	---

Eduardo Barbosa Araújo

Hidrogeno Tartarato de Potássio Sob Condições Extremas

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da Uni-
versidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientador:

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza

20 de julho de 2010

Eduardo Barbosa Araújo

Hidrogeno Tartarato de Potássio Sob Condições Extremas

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da Uni-
versidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

Aprovada em 20 de julho de 2010

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo
(Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios
Universidade Federal do Pará

Agradecimentos

-Aos amigos de graduação e de pós-graduação, em especial a Klara Rhaisa Burlamaqui Theophilo, Saulo-Davi Soares e Reis, Heitor Fernandes Credidio, Alexandre Sousa e Victor Pereira do Nascimento Santos por terem tornado estes anos memoráveis;

-Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo por ter me orientado nos dois últimos anos da graduação e nos dois anos de mestrado e por todas os seus ensinamentos, não apenas restritos a este trabalho, pelo seu incentivo e pela colaboração;

-Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelas discussões sobre os resultados, por esclarecer minhas dúvidas e pelos ensinamentos;

-Aos professores da Pós Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará Eduardo Bedê Barros, Jeanlex Soares de Sousa, Murilo Pereira de Almeida e Euclimar Passos da Silva pelos ensinamentos nas disciplinas cursadas;

-Dr. Paulo Sergio Pizani, pelo auxílio nas medidas de Raman a baixas temperaturas na Universidade Federal de São Carlos;

-Laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFC e Dr. Javier Ellena do grupo de cristalografia do Instituto de Física de São Carlos/USP pelas medidas de raio-X;

-Ao IPDI (Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação do Ceará) pela disponibilização dos equipamentos utilizados nos experimentos de análise térmica;

-Aos colegas e amigos do departamento Gardênia de Sousa Pinheiro, Cleânio da Luz Lima, Lucas Machado Arruda, Joseane Alves por suas contribuições indispensáveis para o presente trabalho;

-Ao *vortex* e todos os seus habitantes;

-CNPq pelo apoio financeiro.

*“La lumière est le personnage
principal dans un tableau.”*

Édouard Manet

Resumo

Cristais de hidrogeno tartarato de potássio (KHT) foram estudados por Análise Térmica – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) – e espectroscopia Raman com a variação de parâmetros termodinâmicos na região espectral entre 30 e 3400 cm^{-1} . A classificação dos modos foi feita com base em compostos similares. Os estudos de DSC foram realizados no intervalo de temperatura de 90 a 671 K enquanto os de TG entre 303 a 573 K. Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados entre as temperaturas de 10 a 448 K. Os resultados revelaram que o material apresenta uma estrutura termicamente estável durante todo o intervalo estudado até a sua decomposição (próxima a 520 K) que ocorre sem fusão. Os experimentos com altas pressões (0,0 a 6,5 GPa) revelaram indícios fortes de que o material sofre uma transição de fase próxima a 2,4 GPa e uma segunda transição próxima a 6,3 GPa. Mudanças na região dos modos da rede dão suporte à afirmação. Modos relacionados a unidade CO_2^- apresentaram mudanças em seu comportamento nesses valores de pressão. As mudanças ocorridas se mostraram reversíveis com a redução à pressão ambiente.

Abstract

Potassium Hydrogen Tartrate (KHT) crystals have been studied by Thermal Analysis – Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) – and Raman spectroscopy with variations of thermodynamical parameters in the spectral region 30–3400 cm^{-1} . Tentative assignments have been made by comparison with similar compounds. In DSC studies the temperature range was 90–671 K while in TG studies 303–573 K and Raman spectroscopy 10–448 K. KHT is thermally stable up to 520 K when starts decomposing without fusion. High pressure studies (0.0–6.5 GPa) revealed evidence that the crystal undergoes two phase transitions, the first occurring at 2.4 GPa and the second at 6.3 GPa. Modes related to CO_2^- vibrations have shown a change on it's behaviors at these pressure values. Both transitions were seen to be reversible.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	INTRODUÇÃO	p. 17
1.1	Análise Térmica	p. 18
1.1.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	p. 18
1.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	p. 19
1.2	Espectroscopia	p. 19
1.2.1	Espectroscopia de Infravermelho	p. 19
1.2.2	Espectroscopia Raman	p. 19
2	HIDROGENO TARTARATO DE POTÁSSIO	p. 21
2.1	Estrutura	p. 21
2.2	Teoria de Grupos	p. 22
2.3	Outras propriedades	p. 24
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	p. 25
3.1	Obtenção das amostras e caracterização	p. 25
3.2	Experimentos de Análise Térmica	p. 27
3.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	p. 27
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	p. 27
3.3	Espectroscopia de infravermelho	p. 28

3.4	Espectroscopia Raman	p. 28
3.4.1	Baixas temperaturas	p. 29
3.4.2	Altas temperaturas	p. 29
3.4.3	Pressão hidrostática	p. 29
4	CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS DO HIDROGENO TARTARATO DE POTÁSSIO	p. 33
4.1	Região espectral: 30 a 450 cm^{-1}	p. 33
4.2	Região espectral: 450 a 950 cm^{-1}	p. 35
4.3	Região espectral: 950 a 1900 cm^{-1}	p. 36
4.4	Região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}	p. 37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	p. 40
5.1	Análise térmica	p. 40
5.1.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	p. 40
5.1.2	Análise termogravimétrica (TGA)	p. 40
5.2	Espectroscopia Raman	p. 42
5.2.1	Baixas temperaturas	p. 42
5.2.1.1	Região espectral: 50 a 275 cm^{-1}	p. 42
5.2.1.2	Região espectral: 275 a 750 cm^{-1}	p. 46
5.2.1.3	Região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}	p. 48
5.2.1.4	Região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}	p. 48
5.2.1.5	Região espectral: 2900 a 3375 cm^{-1}	p. 48
5.2.2	Espectroscopia Raman em altas temperaturas	p. 51
5.2.2.1	Região espectral: 25 a 250 cm^{-1}	p. 51
5.2.2.2	Região espectral: 250 a 750 cm^{-1}	p. 53
5.2.2.3	Região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}	p. 56
5.2.2.4	Região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}	p. 56

5.2.2.5	Região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}	p. 59
5.2.3	Pressão hidrostática	p. 59
5.2.3.1	Região espectral: 25 a 275 cm^{-1}	p. 59
5.2.3.2	Região espectral: 275 a 750 cm^{-1}	p. 62
5.2.3.3	Região espectral: 750 a 1175 cm^{-1}	p. 67
5.2.3.4	Região espectral: 1400 a 1800 cm^{-1}	p. 67
5.2.3.5	Região espectral: 3100 a 3400 cm^{-1}	p. 71
5.2.4	Pressão hidrostática decrescente	p. 71
CONCLUSÃO		p. 79
Referências		p. 81

Lista de Figuras

1	Fórmula estrutural e representação tridimensional para o KHT	p. 21
2	Célula unitária do KHT vista através dos eixos a e b	p. 22
3	Fotografia das amostras de KHT obtidas.	p. 26
4	Difratograma da amostra de KHT.	p. 26
5	Princípio da técnica de ATR para espectroscopia de infravermelho.	p. 28
6	Sistema micro-Raman para baixas temperaturas.	p. 30
7	Feixe de laser focalizado sobre a amostra no interior do criostato.	p. 30
8	Esquema mostrando os elementos principais de uma DAC. A indicação de cada elemento se encontra no texto.	p. 31
9	Espectro de infravermelho para o KHT em condições ambientes para a região espectral de 500 a 3500 cm^{-1}	p. 34
10	Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 30 a 450 cm^{-1}	p. 35
11	Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 450 a 950 cm^{-1}	p. 36
12	Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 950 a 1900 cm^{-1}	p. 37
13	Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}	p. 38
14	Termograma do KHT para o intervalo de temperatura 91–303 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.	p. 41
15	Termograma do KHT para o intervalo de temperatura 303–672 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.	p. 41

16	Gráficos de TGA (contínuo) e DTA (tracejado) do KHT para o intervalo de temperatura 303–573 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.	p. 43
17	Gráfico de DTG do KHT para o intervalo de temperatura 303–573 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.	p. 43
18	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 50 a 275 cm^{-1}	p. 45
19	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 50 a 275 cm^{-1}	p. 45
20	Comparação entre os espectros Raman em 300 K, antes (em preto) e após o resfriamento (em vermelho, indicado pelo asterisco); região espectral: 50 a 275 cm^{-1}	p. 46
21	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 275 a 750 cm^{-1}	p. 47
22	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 275 a 750 cm^{-1}	p. 47
23	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}	p. 49
24	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}	p. 49
25	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}	p. 50
26	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}	p. 50
27	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 2900 a 3375 cm^{-1}	p. 52
28	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 2900 a 3375 cm^{-1}	p. 52
29	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 25 cm^{-1} a 250 cm^{-1}	p. 54

30	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 25cm^{-1} a 250cm^{-1}	p. 54
31	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 250 a 750cm^{-1}	p. 55
32	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 250 a 750cm^{-1}	p. 55
33	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 750 a 1200cm^{-1}	p. 57
34	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 750 a 1200cm^{-1}	p. 57
35	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 1200 a 1800cm^{-1}	p. 58
36	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 1200 a 1800cm^{-1}	p. 58
37	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 2900 a 3400cm^{-1}	p. 60
38	Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 2900 a 3400cm^{-1}	p. 60
39	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: 25 a 275cm^{-1}	p. 61
40	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 5,3GPa – 6,5GPa, região espectral: 25 a 275cm^{-1}	p. 63
41	Número de onda do modo 1 (51cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.	p. 63
42	Número de onda do modo 2 (88cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.	p. 64
43	Número de onda do modo 5 (107cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.	p. 64
44	Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa, região espectral: 25 a 275cm^{-1}	p. 65

45	Número de onda do modos 14 (337 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.	p. 68
46	Número de onda do modos 17 (601 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.	p. 68
47	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: $275\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$	p. 69
48	Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa, região espectral: $275\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$	p. 69
49	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: $750\text{ a }1175\text{ cm}^{-1}$	p. 70
50	Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa, região espectral: $750\text{ a }1175\text{ cm}^{-1}$	p. 70
51	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: $1400\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$	p. 72
52	Número de onda do modo de número de onda 1712 cm^{-1} do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa	p. 72
53	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: $3100\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$	p. 73
54	Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 4,0 GPa, região espectral: $3100\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$	p. 75
55	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa decrescente, região espectral: $25\text{ a }275\text{ cm}^{-1}$	p. 76
56	Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa decrescente, região espectral: $3100\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$	p. 77
57	Comparação dos espectros Raman para o KHT à pressão ambiente, região espectral: $25\text{ a }275\text{ cm}^{-1}$	p. 78

Lista de Tabelas

1	Tabela de caracteres para o grupo de simetria D_2 (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981)	p. 22
2	Análise das vibrações dos grupos fatores do KHT e reduções às representações irredutíveis.	p. 23
3	Números de onda dos modos Raman e infravermelho observados em KHT a 293 K e sua classificação	p. 39
4	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 50 a 275 cm^{-1}	p. 44
5	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 275 a 750 cm^{-1}	p. 46
6	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 750 a 1200 cm^{-1}	p. 48
7	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 1200 a 1800 cm^{-1}	p. 48
8	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 2900 a 3375 cm^{-1}	p. 51
9	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 25 cm^{-1} a 250 cm^{-1}	p. 53
10	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 250 a 750 cm^{-1}	p. 53
11	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 750 a 1200 cm^{-1}	p. 56
12	Coefficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 1200 a 1800 cm^{-1}	p. 56

13	Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 2900 a 3400 cm^{-1}	p. 59
14	Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 25 a 275 cm^{-1}	p. 66
15	Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 275 a 750 cm^{-1}	p. 67
16	Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 750 a 1800 cm^{-1}	p. 71
17	Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 3100 a 3400 cm^{-1}	p. 71

1 INTRODUÇÃO

Tartaratos são sais derivados do ácido tartárico ($C_4H_6O_6$). Historicamente estes compostos estão relacionados ao nascimento da estereoquímica e às primeiras investidas da cristalografia para explicar a quiralidade (DEREWENDA, 2008). Um dos mais conhecidos tartaratos é o Sal de Rochelle ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), tendo este sido o primeiro cristal a se observar a ferroelectricidade (BUSCH, 1987).

Estudos vibracionais de cristais de tartaratos de metais alcalinos são limitados, conforme apontam (KOLANDAIVEL; SELVASEKARAPANDIAN, 1993), que estudaram o hidrogeno tartarato de potássio (KHT) em condições ambientes. Recentemente o hidrogeno tartarato de rubídio (RbHT) teve seus modos vibracionais estudados (SALAH et al., 2000). Entretanto a literatura carece de estudos destes materiais em função dos parâmetros termodinâmicos temperatura e pressão.

Este trabalho tem por objetivo preencher esta lacuna, estudando o KHT no intervalo de temperatura de $10K$ até a sua decomposição e no intervalo de pressão da ambiente a $6,5GPa$. Para tanto foram utilizadas diferentes técnicas experimentais: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman. Outras técnicas auxiliares foram utilizadas para caracterização das amostras: fluorescência de raios-x, raios-x de pó e de monocristal.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. Neste primeiro as técnicas utilizadas são esboçadas a fim de justificar-se sua utilização. O segundo capítulo versa sobre as propriedades do KHT e estudos anteriores. No terceiro são descritos os procedimentos experimentais, desde a obtenção das amostras em laboratório aos experimentos em si. No quarto é feita uma classificação tentativa dos modos de vibração do material. Por fim no quinto capítulo os resultados obtidos no experimentos com cada técnica são apresentados e discutidos.

1.1 Análise Térmica

Técnicas de análise térmica são utilizadas para se estudar o comportamento de substâncias em função da temperatura. Neste trabalho duas técnicas foram utilizadas: Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise Termogravimétrica.

1.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC é uma das mais utilizadas em análises térmicas, medindo o fluxo de calor através de uma amostra que é aquecida ou resfriada isotermicamente com uma referência, permitindo estudar o comportamento do material em função da temperatura. Sendo os experimentos realizados à pressão constante o que se mede é uma quantidade proporcional ao calor específico à pressão constante (C_p) da substância. A equação básica que rege o funcionamento de um equipamento de DSC é (GABBOTT et al., 2008):

$$Sinal = \frac{dH}{dT} \times \frac{dT}{dt}$$

onde H é a entalpia, T a temperatura e t o tempo.

Um equipamento de DSC consiste de dois fornos, um para a referência e outro para a amostra, que são aquecidos (ou resfriados) de forma a estarem sempre à mesma temperatura. No caso de um evento ocorrer de forma que a amostra libere (ou absorva) calor este é fornecido pelo forno e a diferença nos fluxos de calor aparece como um pico no termograma. Desta forma, um equipamento de DSC pode ser utilizado para, além de se obter o C_p de substâncias, identificar eventos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem em determinadas temperaturas, estudar a sua estabilidade térmica, calores de reação e de transições de fase.

É importante observar a influência da taxa de aquecimento (ou resfriamento) sobre a medida. Pela equação do sinal de DSC vemos que quanto maior a taxa de aquecimento maior a sensibilidade. Uma vez que a integral do termograma fornece a entalpia do processo e esta é independente da taxa de aquecimento, maiores taxas fornecem picos mais bem definidos. Portanto não é proveitoso realizar medidas com uma taxa de aquecimento menores a fim de se observar eventos. Por outro lado quanto maior a taxa de aquecimento menor a resolução dos picos.

Uma técnica análoga, Termoanálise Diferencial (DTA), consiste em fornecer um fluxo de calor igual à amostra e à referência e medir a diferença de temperatura entre as duas,

gerando resultados semelhantes ao de DSC.

1.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA consiste em medir com uma balança de precisão a dependência da massa de uma amostra com a temperatura.

Materiais podem perder massa por diversas razões: evaporação de constituintes voláteis, perda de água de cristalização, oxidação, decomposição com liberação de gases, reações químicas com liberação de gases, etc.

1.2 Espectroscopia

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, ocasionando absorção, emissão ou espalhamento. Dos diversos tipos de espectroscopia dois são comumente usados no estudos das propriedades vibracionais da matéria: a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia Raman.

Apesar de as duas estarem relacionadas às vibrações moleculares as duas em conjunto não fornecem informações redundantes e sim complementares devido ao princípio físico por trás de cada uma (variação do momento de dipolo para a de infravermelho e variação na polarizabilidade para a Raman).

1.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

É um dos métodos mais comuns de espectroscopia, sendo rápido, sensível, de fácil instrumentação, pode ser utilizado para sólidos, líquidos ou gases. As vibrações dos átomos em moléculas apresentam-se na região infravermelha do espectro eletromagnético e portanto ao se incidir este tipo de radiação sobre a matéria as frequências de vibração presentes num determinado material são absorvidas. Portanto, variando-se o comprimento de onda da radiação incidente e observando-se o quais são absorvidos obtemos informação sobre as vibrações do sistema.

1.2.2 Espectroscopia Raman

A teoria clássica de espalhamento foi desenvolvida por Lord Rayleigh (STRUTT, 1871) e utilizada com sucesso para explicar a cor azul do céu. Neste tipo de espalhamento, hoje

conhecido como Rayleigh, não há mudança na frequência da luz espalhada, sendo por isso também chamado de espalhamento elástico.

O efeito que levou ao desenvolvimento da espectroscopia Raman foi previsto teoricamente em 1923 pelo físico austríaco Smekal (SMEKAL, 1923) utilizando a então recente teoria quântica mas levou o nome do cientista indiano que, intrigado com a cor azul do mar mediterrâneo, através de uma série de experimentos com líquidos, observou o espalhamento de fótons com mudança na frequência (espalhamentos inelásticos) (RAMAN, 1928; RAMAN; KRISHNAN, 1928). Pouco depois da publicação de Raman e Krishnam dois físicos russos, Landsberg e Mandelstam (LANDSBERG; MANDELSTAM, 1928), também reportaram efeito semelhante para o quartzo mas estes declararam não estar certos se de fato se tratava do mesmo fenômeno descrito pelos primeiros.

O efeito Raman, conforme observado pelo próprio, é caracterizado pelo espalhamento da luz com duas frequências que diferem da de excitação pelo mesmo valor, sendo que o espalhamento com mais alta frequência é denominado anti-Stokes e o com mais baixa Stokes. Essa denominação está relacionada a lei de Stokes, segundo a qual a frequência da luz fluorescente emitida é sempre menor que a de excitação. É importante ressaltar que neste efeito não há, ao contrário da fluorescência, absorção de fótons, ocorrendo uma transição quântica de um estado inicial para um final com mudança na frequência do fóton incidente. Pode-se falar, portanto, de uma *absorção virtual* na qual a molécula é excitada para um estado virtual e nesse ponto não há conservação de energia. Embora não haja transição real para tal estado sua existência é necessária para a ocorrência do efeito (GLOCKLER, 1943). Outro ponto importante é que o deslocamento Raman, por si, não depende da frequência da radiação incidente, embora a intensidade espalhada sim. Isso se deve ao fato de que a frequência depende apenas dos estados final e inicial da molécula. Por fim, estes estados estão também relacionados a estados de vibrações (modos normais) dos átomos constituintes da molécula (e da rede cristalina se for o caso) através das deformações das nuvens eletrônicas que causam uma mudança na polarizabilidade da molécula. Portanto podemos através do espectro Raman, estudar as vibrações na matéria.

A criação dos lasers impulsionou a espectroscopia Raman em sólidos na década de 60 e propiciou a observação de diversos efeitos de difícil detecção ou que ainda existiam apenas nos resultados teóricos. Hoje diversos efeitos de espalhamento inelástico podem ser utilizados em laboratório para a investigação de materiais, entre os quais hiper-Rayleigh, hiper-Raman, segundo hiper-Rayleigh, segundo hiper-Raman, Raman Stokes coerente, Raman anti-Stokes coerente e hiper-Raman estimulado.

2 HIDROGENO TARTARATO DE POTÁSSIO

2.1 Estrutura

O hidrogeno tartarato de potássio (KHT) é um sal ácido derivado do ácido tartárico ($C_4H_6O_6$), no qual a molécula ionizada pela perda de um próton de um dos grupamentos carboxila está ligada a um cátion de potássio. As estruturas planar e tridimensional são dadas nas Figura 1(a) e Figura 1(b). Nesta última os átomos de hidrogênio são apresentados em branco, os de carbono em cinza, os de oxigênio em vermelho e o de potássio em roxo. Note que a ligação entre o oxigênio e o potássio é de natureza iônica.

À temperatura e pressão ambiente o KHT se apresenta em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4), com 4 fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) e parâmetros de rede $a = 7.749(3)$, $b = 10.582(3)$, $c = 7.604(4)$ Å (KLAPÖTKE; WHITE, 1998). A Figura 2(a) mostra a célula unitária vista através do eixo cristalográfico a enquanto a Figura 2(b) a mostra através do eixo b.

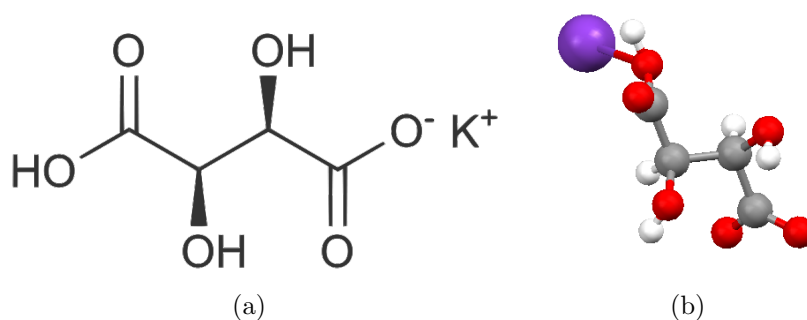


Figura 1: (a) Fórmula estrutural do KHT; (b) Representação tridimensional para o KHT.

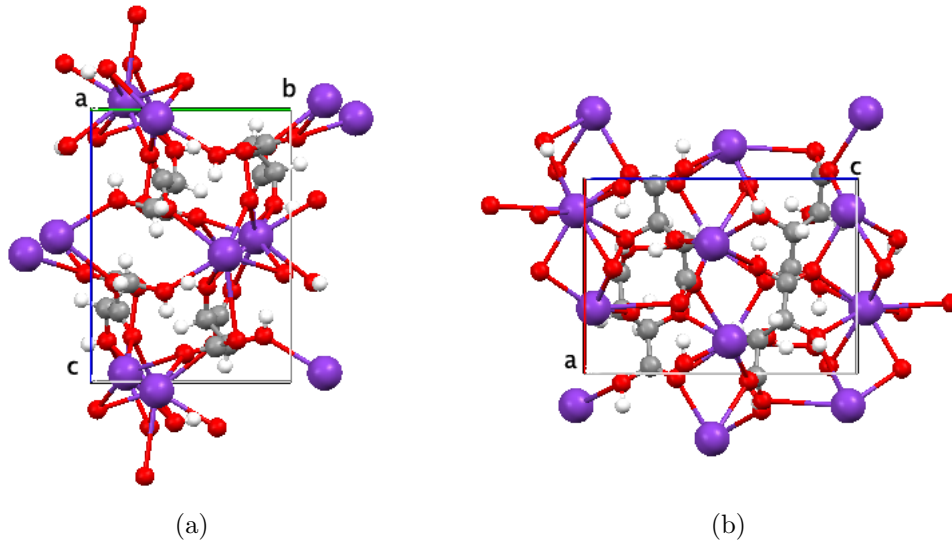


Figura 2: (a) Célula unitária do KHT vista através do eixo a; (b) Célula unitária do KHT vista através do eixo b.

2.2 Teoria de Grupos

Com $Z = 4$ e cada fórmula contém 16 átomos temos um total de 64 átomos por célula unitária o que resulta em 192 modos normais de vibração, sendo 189 ópticos e 3 acústicos. Por pertencer ao grupo espacial D_2^4 , de acordo com (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981), os sítios de simetria são do tipo

$$\infty[aC_1(4)]$$

o que indica que temos infinitos sítios de simetria C_1 , cada um se apresentando em 4 posições equivalentes.

Tais sítios apresentam como representação irreduzível $3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$. Os 64 átomos da célula unitária se distribuem em 16 sítios distintos, o que resulta na representação irreduzível

$$\Gamma = 48A + 48B_1 + 48B_2 + 48B_3$$

Tabela 1: Tabela de caracteres para o grupo de simetria D_2 (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981)

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	Regras de Seleção	
A	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$	α_{xy}^z
B_2	1	-1	1	-1	$T_y; R_y$	α_{xz}^y
B_3	1	-1	-1	1	$T_x; R_x$	α_{yz}^x

De acordo com a tabela de caracteres do grupo D_2^4 (Tabela 1) os modos acústicos são representados por

$$\Gamma_{ac} = B_1 + B_2 + B_3$$

e portanto a representação dos modos ópticos é

$$\Gamma_{op} = 48A + 47B_1 + 47B_2 + 47B_3$$

Para encontrar os número de modos externos separamos as contribuições do cátion K^+ , do hidrogênio e do grupo $C_4H_4O_6^-$. Como todos ocupam sítios C_1 suas contribuições para modos translacionais somadas dão $9A + 9B_1 + 9B_2 + 9B_3$. Subtraindo-se os modos acústicos obtemos

$$\Gamma_{op,trans} = 9A + 8B_1 + 8B_2 + 8B_3$$

O grupo $C_4H_4O_6^-$ possui além dos modos translacionais graus de liberdade rotacionais, que de acordo com PORTO são representados por

$$\Gamma_{op,lib} = 3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$$

resultando portanto em 45 modos ópticos externos. Os modos internos tem representação

$$\Gamma_{op,int} = 36A + 36B_1 + 36B_2 + 36B_3$$

De acordo com a Tabela 1 todos os modos são Raman ativos e 141 são IR ativos.

A Tabela 2 apresenta as classificações das vibrações dos grupos fatores do KHT e suas decomposições nas representações irreduzíveis do grupo D_2^4 .

Tabela 2: Análise das vibrações dos grupos fatores do KHT e reduções às representações irreduzíveis.

D_2^4	n	R	T			A	atividade
		$C_4H_4O_6^-$	K^+	H	$C_4H_4O_6^-$		
A	36	3	3	3	3		R(xx,yy,zz)
B_1	36	3	3	3	3	1	R(xy), IR(z)
B_2	36	3	3	3	3	1	R(zx), IR(y)
B_3	36	3	3	3	3	1	R(yz), IR(x)

n: número total de modos, *R*: modos libracionais, *T*: modos translacionais, *A*: modos acústicos

2.3 Outras propriedades

A solubilidade do KHT em soluções de água, etanol e KCl em diferentes proporções foi estudada em detalhes por (SOUSA; LOPES, 2001). Pela baixa solubilidade do material em água outros métodos de obtenção dos cristais foram desenvolvidos, como em sílica gel (KURZ, 1969).

As propriedades óticas e elétricas do KHT puro e dopado com Na e Li foram estudadas por (QUASIM et al., 2009a), mostrando que esse apresenta comportamento óptico não-linear, sendo portanto candidato a dispositivos tecnológicos que utilizem esta característica.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Obtenção das amostras e caracterização

Os cristais de KHT foram obtidos a partir de soluções contendo os pós comerciais de tartarato de sódio e potássio ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, conhecido como sal de Rochelle) e L(+) cisteína cloridrato monohidratada ($C_3H_7NO_2S \cdot HCl \cdot H_2O$), ambos produzidos pela Vetec Química Fina Ltda. Quantidades equimolares foram misturadas e então dissolvidas em água destilada. Uma pequena quantidade de azida de sódio (NaN_3) foi acrescentada à solução para inibir o desenvolvimento de fungos. A quantidade de água utilizada foi consideravelmente maior que a necessária para dissolver qualquer um dos reagentes pois caso contrário há precipitação imediata devido ao produto da reação química que ocorre ter solubilidade consideravelmente inferior a dos reagentes.

A solução foi então deixada em repouso em uma sala com a temperatura controlada, fixa em 20°C. Pelo método da evaporação lenta do solvente em poucas semanas cristais foram observados e após aproximadamente dois meses desde a preparação da solução foram então retirados. O hábito de crescimento do cristal é apresentado na Figura 3. A determinação do material que forma o cristal foi feita através de experimentos de fluorescência de raios-X para análise elementar e por difração de raios-X de pó (cujo difratograma é apresentado na Figura 4) realizados no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC, utilizando os equipamentos ZSXMini II e o difratômetro DMAXB, ambos produzidos pela Rigaku. Também foram obtidos espectros Raman e infravermelho em condições ambientes e o termograma para altas temperaturas para comparação com os dados existentes na literatura. Através dos resultados obtidos concluiu-se que o cristal era de KHT. Além disso, foi realizado experimento de difração de raios-X de monocristal no Instituto de Física de São Carlos (USP), pelo Dr. Javier Ellena, a fim de confirmar a estrutura, mostrando que esta é a mesma apresentada em (KLAPÖTKE; WHITE, 1998).

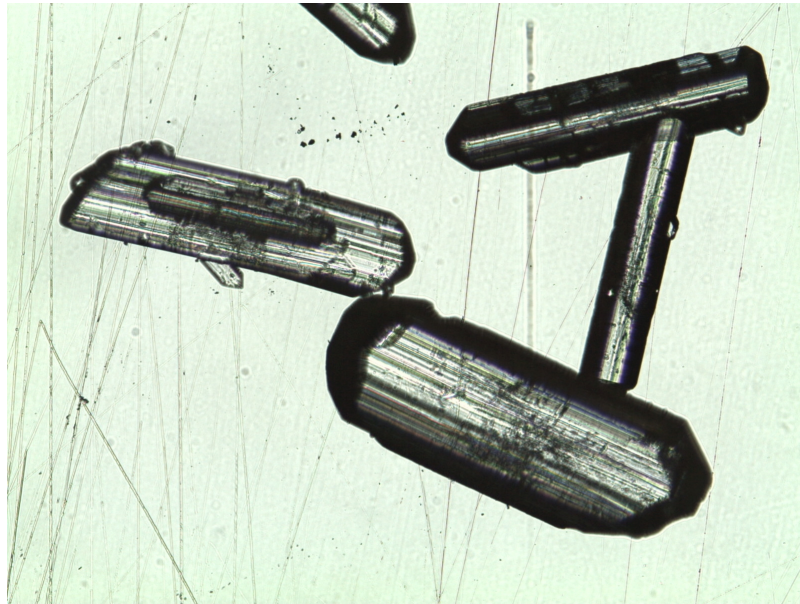


Figura 3: Fotografia das amostras de KHT obtidas.

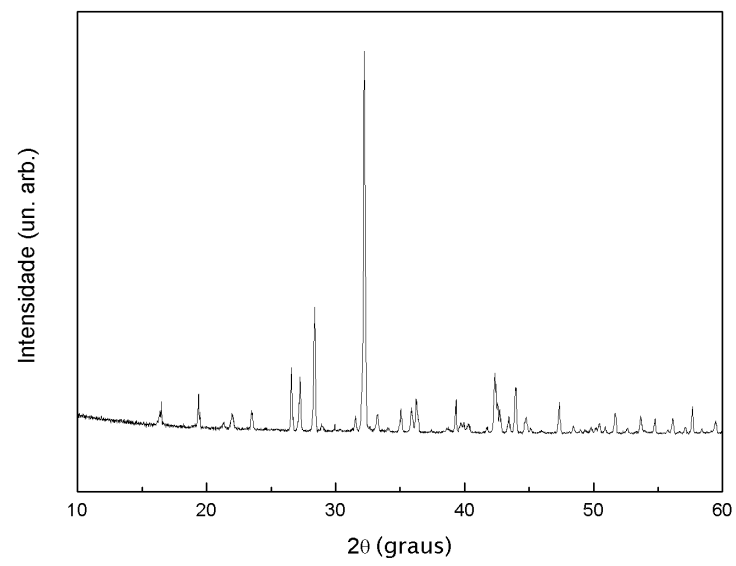
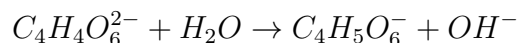


Figura 4: Difratoograma da amostra de KHT.

A explicação para a formação do composto está no fato de o Sal de Rochelle provir de um ácido fraco, o ácido tartárico ($C_4H_6O_6$). Como a cisteína utilizada se apresentava associada a HCl, a solução resultante era ácida. A presença de um sal derivado de um ácido fraco em um meio ácido levou à hidrólise do ânion tartarato produzindo o ânion hidrogeno tartarato:



que associado ao potássio em solução, cristalizou como KHT.

3.2 Experimentos de Análise Térmica

Foram realizadas medidas de análise térmica com o objetivo de comparar com dados já existentes na literatura e a fim de se obter informações complementares acerca da estabilidade térmica do KHT.

3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para os experimentos de DSC foi utilizado o equipamento DSC 204F1 da Netzsch, no Laboratório de Física Aplicada da UFC. Durante os experimentos uma amostra de cerca de 5 mg esteve submetida a uma atmosfera de gás nitrogênio (N_2) dentro de um cadinho de alumínio perfurado. Em um primeiro experimento a temperatura variou de aproximadamente 90 a 671 K. Durante o intervalo 90–300 K foi utilizado resfriamento com nitrogênio líquido a fim de se manter a taxa de aquecimento de 10 K/min constante. A partir de 300 K o resfriamento foi desligado mas taxa de aquecimento foi mantida a mesma.

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para os experimentos de TGA foi utilizado o equipamento STA 409C da Netzsch, no Laboratório de Física Aplicada da UFC. A massa das amostras utilizadas neste experimento eram de cerca de 14 mg e o aquecimento foi feito a uma taxa de 10 K/min. A amostra fica sujeita a uma atmosfera de N_2 durante o experimento para evitar reações químicas indesejadas. A análise foi feita da temperatura ambiente a 573 K.

3.3 Espectroscopia de infravermelho

As medidas de infravermelho foram realizadas utilizando-se o equipamento Vertex 70 da Bruker Optics usando a técnica de ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Nesta, a amostra é colocada em contato com um cristal de grande índice de refração através do qual incide o feixe de radiação. Ver Figura 5. Com o feixe incidindo sobre o cristal sob determinado ângulo, na separação entre este e o material ocorre reflexão total. Entretanto parte da radiação penetra no material da amostra sob a forma de uma onda evanescente e é absorvida por este em suas frequências características. Desta forma pela análise da radiação emergente pode-se determinar as regiões de absorção do material. Para tanto utilizou-se uma pequena quantidade dos cristais macerada. Foi estudada uma região de infravermelho médio (MIR) (500 a 4000 cm^{-1}).

3.4 Espectroscopia Raman

Todos os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados no Departamento de Física da UFC com exceção do experimento de baixas temperaturas, realizado no Departamento de Física da UFSCar. Em todos foi utilizado o sistema de espectroscopia Raman T64000 da Jobin Yvon em geometria de retroespalhamento, acoplado a um detector do tipo CCD (Coupled Charge Device) resfriado a nitrogênio líquido, um microscópio Olympus BX40 com um monitor para a focalização do feixe do laser sobre a amostra, e um computador para coleta dos dados. Foi utilizado como fonte de excitação um feixe de laser de argônio (linha de $514,5\text{ nm}$) com potência de 200 mW .

O feixe do laser percorre um caminho óptico direcionado por espelhos até o mi-

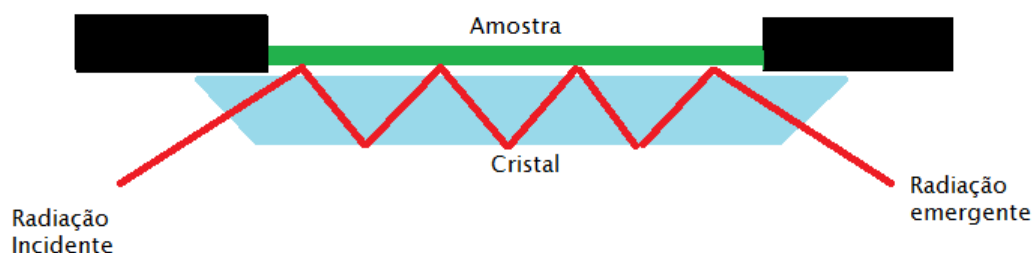


Figura 5: Princípio da técnica de ATR para espectroscopia de infravermelho.

croscópio. Através do monitor é possível focalizar o feixe sobre a amostra. O feixe retroespalhado é então direcionado para o monocromador do T64000, no qual uma estreita faixa de comprimentos de onda é selecionada. As fendas presentes no monocromador foram ajustadas para fornecer a resolução de 2 cm^{-1} . Após sair do monocromador o feixe incide sobre o CCD que fornece os dados para o computador. Estes foram analisados através dos softwares PeakFit 4 (SPSS Inc.) e OriginPro 8 (OriginLab Corporation).

3.4.1 Baixas temperaturas

Os experimentos de Raman a baixas temperaturas foram conduzidos no Departamento de Física da UFSCar. Uma pequena quantidade dos cristais obtidos foi transformada em uma pastilha que foi então colada a uma base de cobre. Esta foi então inserida em um criostato acoplado a um sistema de vácuo. O resfriamento foi realizado por um sistema de ciclo fechado de hélio e o aquecimento por um controlador de temperatura. Parte do sistema pode ser vista na Figura 6, que inclui o microscópio, o criostato e o monocromador. A Figura 7 mostra a incidência do feixe de laser através do microscópio sobre a amostra no interior do criostato. Foi obtido um espectro inicial à temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) e então o sistema foi resfriado para 10 K. Foram obtidos espectros para as temperaturas de 10 a 300 K com intervalos de 50 K a partir da segunda medida (50 K). Empregou-se um tempo de relaxação de 30 minutos entre as medidas em cada experimento.

3.4.2 Altas temperaturas

Foi utilizado um forno resistivo refrigerado à água construído no próprio Departamento de Física da UFC baseado no modelo TS15000 da Linkam Scientific Instruments. A variação de temperatura é feita através de um controlador. Foram obtidos espectros para os valores de temperatura de 293 a 448 K com intervalos de 25 K a partir da segunda medida (323 K) e empregou-se um tempo de relaxação de 20 minutos entre as medidas.

3.4.3 Pressão hidrostática

Foi utilizada uma célula de pressão do tipo bigorna com diamantes (DAC, diamond anvil cell), esquematizada na Figura 8. Células de pressão deste tipo são utilizadas em diversos tipos de experimentos de alta pressão como difração de raios-x, espalhamento de Brillouin além do espalhamento Raman e ainda permitem medidas de altas pressões

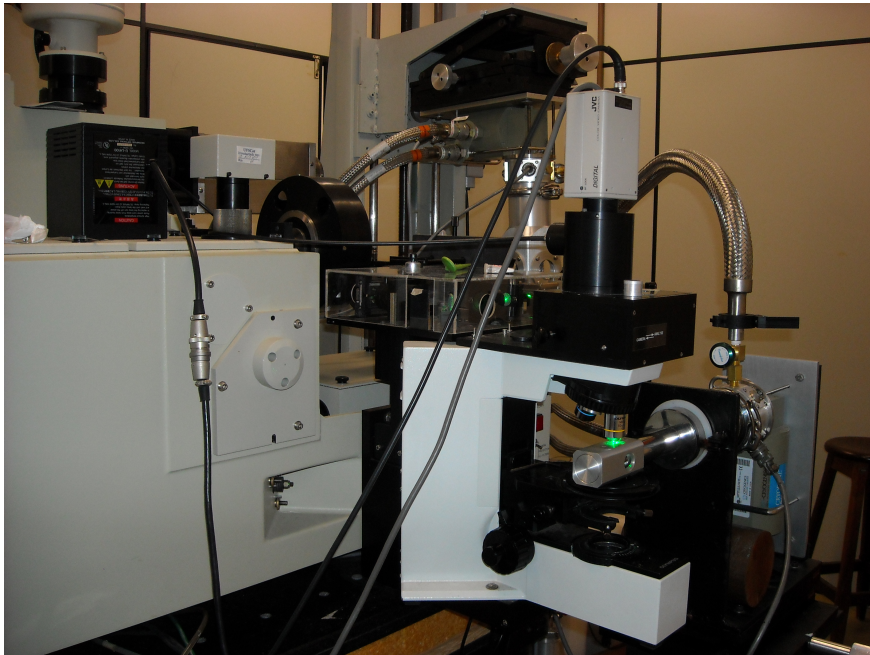


Figura 6: Sistema micro-Raman para baixas temperaturas.

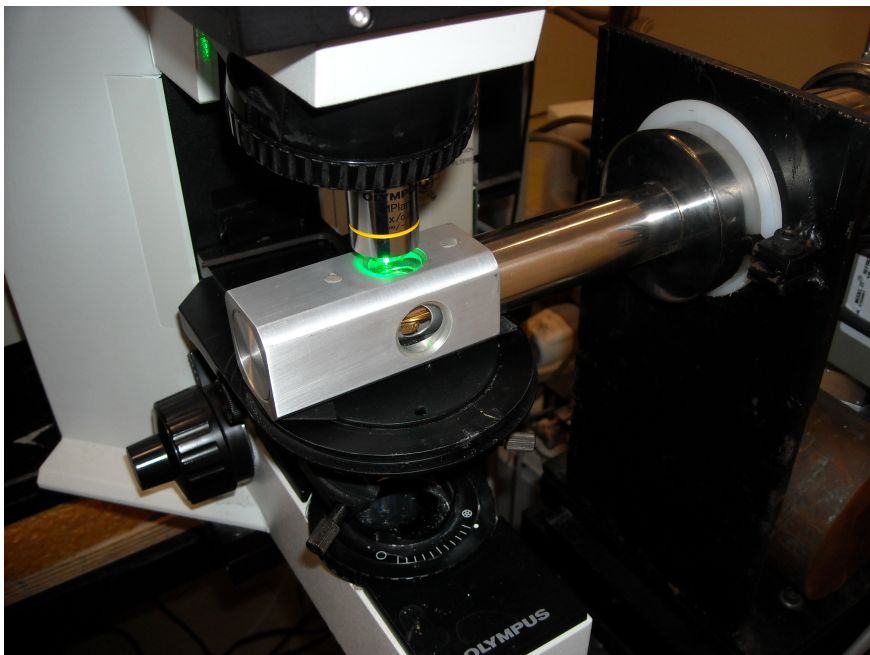


Figura 7: Feixe de laser focalizado sobre a amostra no interior do criostato.

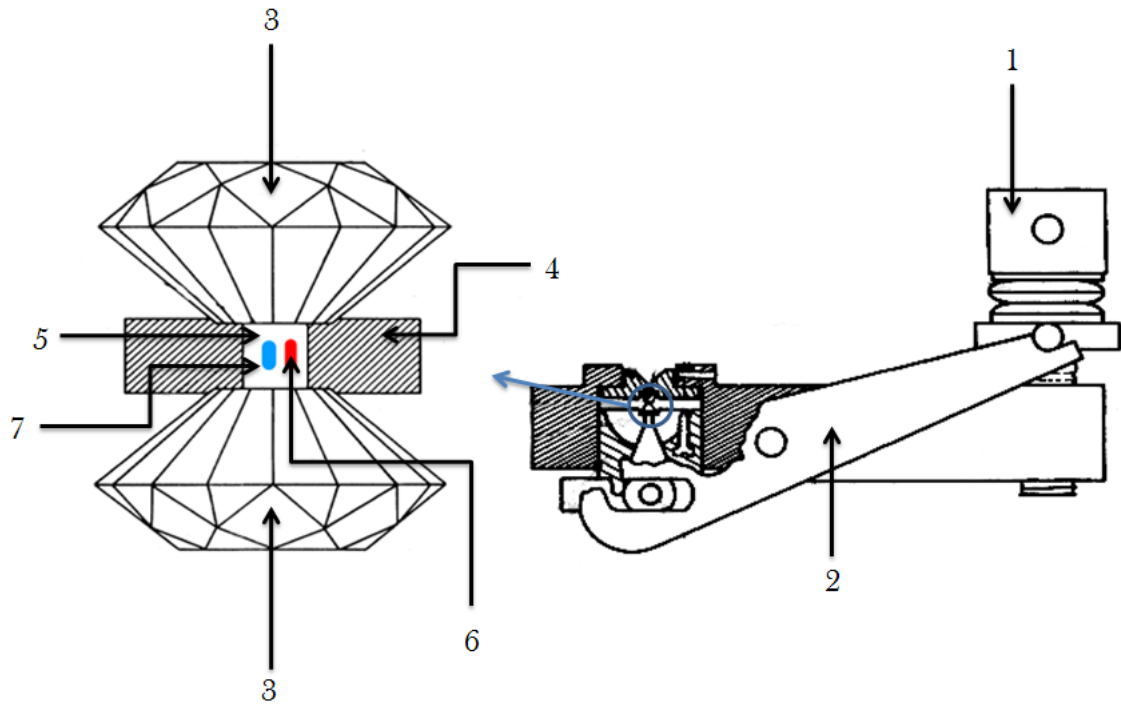


Figura 8: Esquema mostrando os elementos principais de uma DAC. A indicação de cada elemento se encontra no texto.

em conjunto com variações de temperatura (JAYARAMAN, 1983). Os principais elementos presentes na célula de pressão utilizada no experimento são:

1. Parafuso principal: rotacionando este parafuso se faz o controle da pressão sobre a amostra. É preciso atenção ao girar este parafuso pois o aumento da pressão não é proporcional ao ângulo que se gira, devido à acomodação das arruelas.
2. Alavanca: responsável pela transmissão da força exercida ao girar o parafuso principal (1) aos diamantes (3 e 4).
3. Diamantes (superior e inferior): exercem pressão sobre o meio hidrostático, que é por este transmitida diretamente para a amostra (8) e o rubi (7), presentes no interior da gaxeta (5). Devido às altas pressões obtidas por meio de células de pressão deste tipo é preciso cuidado ao montá-las a fim de evitar que se danifiquem os diamantes durante o experimento. Os diamantes devem estar perfeitamente limpos e alinhados, embora o paralelismo deles sendo menos crítico que o alinhamento vertical (DUNSTAN, 1999).
4. Gaxeta: é uma peça metálica com uma cavidade de $200 \mu\text{m}$ de diâmetro na qual são introduzidos um pequeno pedaço de rubi (7), a amostra (8) e, com o auxílio

de uma seringa, o fluido transmissor de pressão (6). Após ser perfurada a peça deve ser lixada para eliminar rebarbas em torno do furo. No experimento, fica localizada entre os diamantes (3 e 4) e está suscetível a deformações, não podendo então ser então reaproveitada após sua utilização. Uma gaxeta fina tende a ter seu furo diminuído com o aumento de pressão (DUNSTAN, 1999), o que diminui a possibilidade de os diamantes se danifiquem por se tocarem com o aumento da pressão.

5. Fluido transmissor de pressão: usado para garantir a hidrosticidade da pressão sobre o material. Neste trabalho foi utilizado óleo mineral (Nujol) como meio por este apresentar hidrosticidade no intervalo de pressão estudado.
6. Rubi: é utilizado para a calibração da pressão, aproveitando-se do fato de que as linhas a fluorescência do rubi se deslocam linearmente em função da pressão (FORMAN et al., 1972; JAYARAMAN, 1983). A pressão a qual a amostra está submetida pode então ser determinada através da fórmula:

$$p = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535}$$

onde p é o valor da pressão (dada em GPa), ω_{R_i} e $\omega_{R_i}^0$ são os números de onda da linha i do rubi nos valores de pressão p e na pressão ambiente, respectivamente, dados em unidades de cm^{-1} .

7. Amostra de KHT.

Foram obtidos espectros para valores de pressão de 0,0 a 6,5 GPa tanto no sentido de aumentar a pressão quanto no de diminuir, empregando-se um tempo de relaxação de 20 minutos entre as medidas.

4 CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS DO HIDROGENO TARTARATO DE POTÁSSIO

Foi obtido o espectro Raman para o KHT em condições ambientes (1 atm e 293 K) para as regiões espectrais de 30 a 3500 cm^{-1} e o espectro de infravermelho para a região espectral 500 a 4000 cm^{-1} . A classificação das bandas observadas foi estabelecida por comparação com base em trabalhos sobre sais derivados do ácido tartárico e se encontra resumida na Tabela 3 no fim do capítulo.

O espectro de infravermelho é apresentado na Figura 9, sendo as duas bandas de grande intensidade em torno de 2300 cm^{-1} relativas às vibrações do CO_2 presente no ar. A apresentação dos espectros Raman e a classificação das bandas são feitas a seguir, por regiões espectrais. Referências a bandas individuais no espectro Raman são identificadas por (R) enquanto espectro de infravermelho por (IR).

4.1 Região espectral: 30 a 450 cm^{-1}

O espectro Raman para esta região é apresentado na Figura 10. Neste foram identificadas 15 bandas. Os modos de vibração da rede cristalina são esperados nesta região, até valores de número de onda de cerca de 200 cm^{-1} . Uma modificação no comportamento destas bandas é um forte indício de uma mudança estrutural.

Nessa região se encontram as vibrações relativas às deformações da cadeia carbônica (TOBIN, 1971), também presentes em outros tartaratos de metais (PADMANABHAN, 1948) e no sal de Rochelle (BHATTACHARJEE et al., 1988). Também se encontram twist do CO_2^- e torção da ligação $C-C$ do íon tartarato (KOLANDAIVEL; SELVASEKARAPANDIAN, 1993) além das vibrações da rede.

Pode-se ver que o espectro nesta região é bastante semelhante ao do hidrogeno tar-

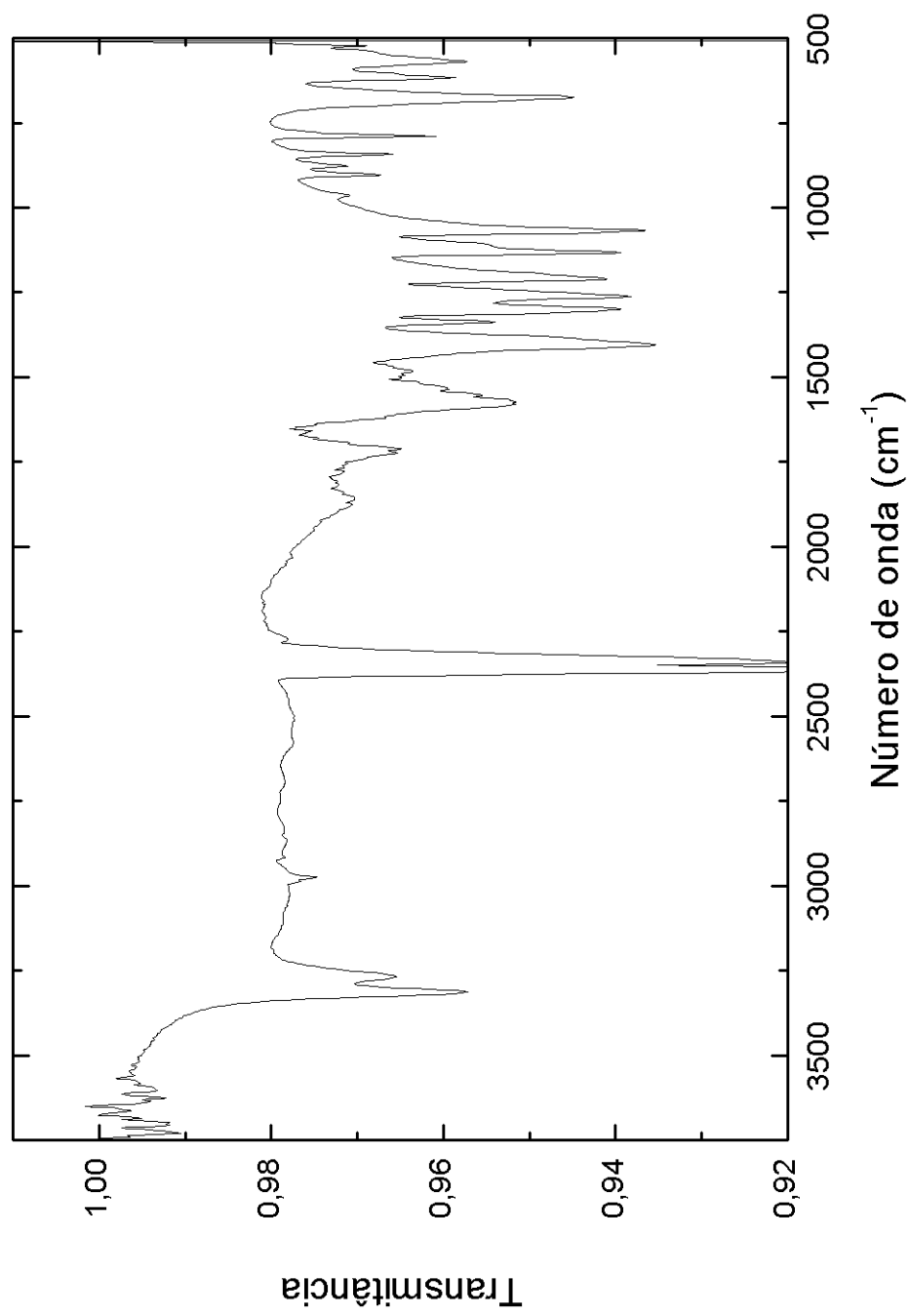


Figura 9: Espectro de infravermelho para o KHT em condições ambientes para a região espectral de 500 a 3500 cm⁻¹.

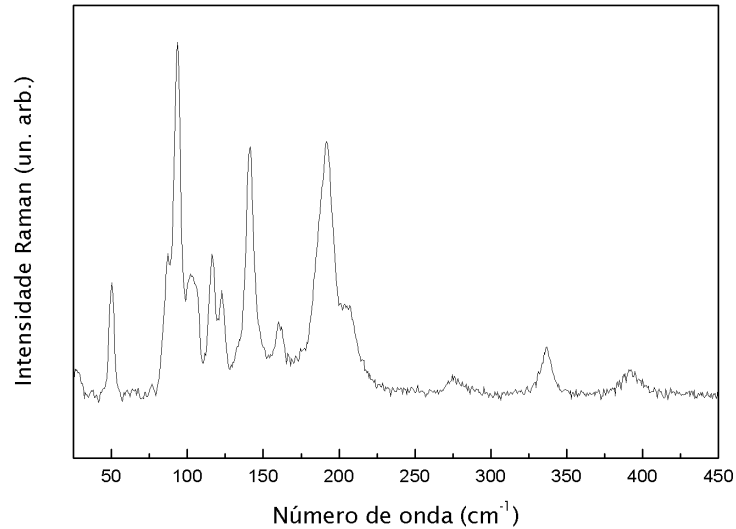


Figura 10: Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 30 a 450 cm^{-1}

tarato de rubídio (RbHT) (SALAH et al., 2000), entretanto no KHT as bandas apresentam um deslocamento Raman um pouco maior que no RbHT. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de o potássio possuir peso atômico menor que o do rubídio.

4.2 Região espectral: 450 a 950 cm^{-1}

O espectro Raman para esta região é apresentado na Figura 11. Neste foram identificadas 9 bandas. As de mais baixa frequência dessa região foram classificadas por (KOLANDAIVEL; SELVASEKARAPANDIAN, 1993) como relativas a deformações do CO_2^- . Essas bandas também estão presentes no RbHT (SALAH et al., 2000), no sal de Rochelle (BHATTACHARJEE et al., 1988) e em tartaratos de sódio (NaT) e de potássio (KT) (PADMANABHAN, 1948). Bandas nesta região estão presentes no espectro infravermelho.

As duas últimas bandas, 878 (R) e 903 cm^{-1} (R), assim como 876 (IR) e 903 cm^{-1} (IR), são relativas a *stretching* das ligações $\text{C}-\text{C}$ do ânion, conforme apontado por (BHATTACHARJEE et al., 1988) para o sal de Rochelle, se apresentando com pouca intensidade no espectro infravermelho, conforme esperado para essas vibrações (TOBIN, 1971).

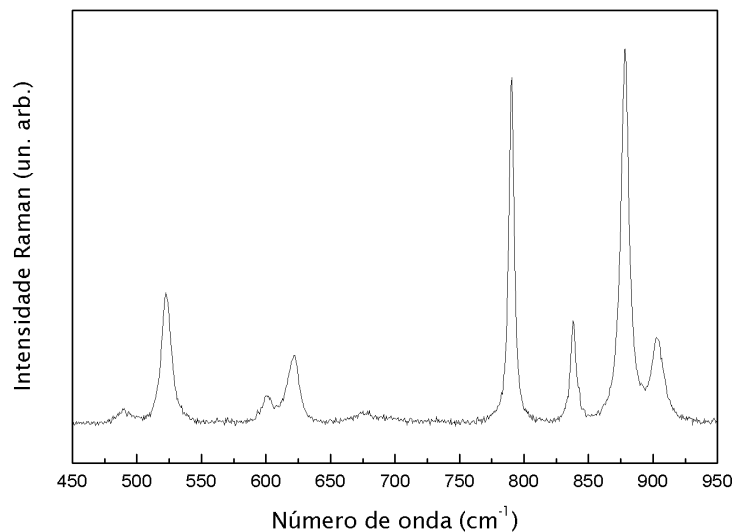


Figura 11: Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 450 a 950 cm^{-1}

4.3 Região espectral: 950 a 1900 cm^{-1}

O espectro Raman para esta região é apresentado na Figura 12. 12 bandas puderam ser identificadas neste. A banda em 998 cm^{-1} (R) corresponde a *stretching* da ligação $C - C$, assim como no sal de Rochelle (BHATTACHARJEE et al., 1988) e também aparece no espectro Raman do RbHT (SALAH et al., 2000).

As bandas em 1068 (R), 1136 (R), 1068 (IR) e 1132 cm^{-1} (IR) correspondem a *stretching* das ligações $C - O$ do ânion apresentando grande intensidade para o espectro de infravermelho como é esperado em álcoois secundários (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990). Essas bandas também estão presentes no RbHT (SALAH et al., 2000), no sal de Rochelle (BHATTACHARJEE et al., 1988) e no NaT e KT (PADMANABHAN, 1948).

As bandas entre 1200 e 1350 cm^{-1} no espectro Raman e infravermelho são classificadas como *bending* das ligações $C - H$, sendo encontradas em cadeias normais de hidrocarbonetos (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990). As bandas 1379 (R) e 1383 cm^{-1} (IR) foram classificadas como *bend* do $O - H$. As regiões 1360–1450 cm^{-1} e 1540–1650 cm^{-1} são características das vibrações simétricas e antissimétricas, respectivamente, de sais de ácidos carboxílicos (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990) e assim as bandas em 1450 (R) e 1520 cm^{-1} (R) são identificadas como aos modos de *stretching* simétrico e antissimétrico do CO_2^- , respectivamente. Por fim, a banda em 1708 cm^{-1} (R) é associada ao *stretching*

da ligação $C = O$ do ânion. Exceto esta última banda, todos esses modos são também encontrados em outros sais derivados do ácido tartárico, como no RbHT (SALAH et al., 2000) e no sal de Rochelle (BHATTACHARJEE et al., 1988).

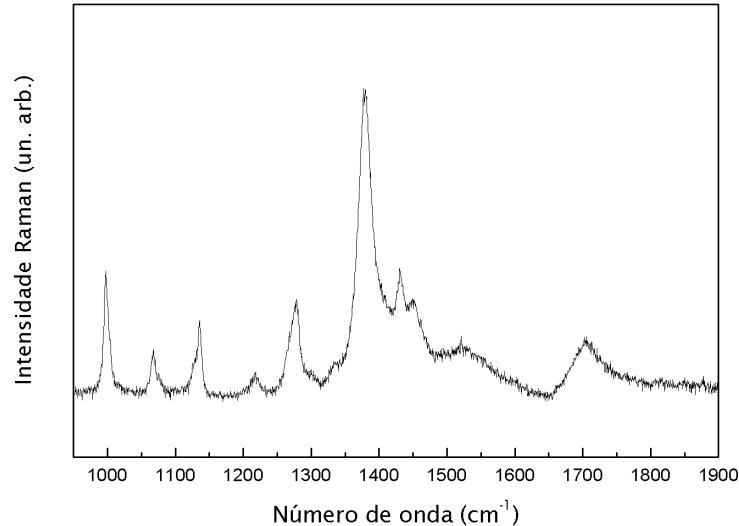


Figura 12: Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 950 a 1900 cm^{-1}

4.4 Região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}

O espectro Raman para esta região é apresentado na Figura 13. 4 bandas foram identificadas neste. As duas primeiras, 2975 (R) e 2987 cm^{-1} (R), presentes no espectro infravermelho em 2975 (IR) e 2986 cm^{-1} (IR), são foram identificadas como *stretching* da ligação $C - H$. Essas bandas estão presentes no espectro de infravermelho com pequena intensidade. (PADMANABHAN, 1948) observou apenas uma banda nessa região para o KT e duas para o NaT. (SALAH et al., 2000) também observou duas bandas nessa região para o RbHT assim como (BHATTACHARJEE et al., 1988) para o sal de Rochelle.

Os outros dois modos restantes, 3268 (R) e 3308 cm^{-1} (R), foram classificados como *stretching* do $O - H$ das carboxilas. Essas bandas são observadas no espectro infravermelho como bandas intensas e largas em 3268 (IR) e 3313 cm^{-1} (IR), respectivamente. Bandas próximas são observadas para o sal de Rochelle e foram classificadas como os modos de vibração característicos da água, ν_1 e ν_3 , que se encontra no sal como água de cristalização (BHATTACHARJEE et al., 1988). Como não há evidências que a amostra estudada se encontrava hidratada esses modos podem ser relativos às ligações de hidrogênio dos

grupamentos $O - H$, $COOH$ ou CO_2^- do ânion.

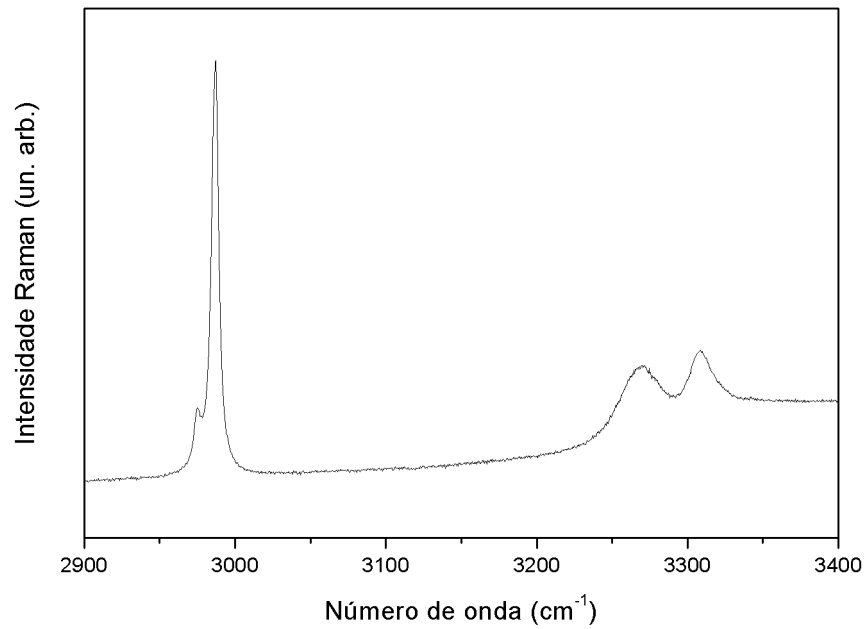


Figura 13: Espectro Raman não polarizado do KHT à temperatura ambiente (293 K), região espectral: 2900 a 3400 cm⁻¹

Tabela 3: Números de onda dos modos Raman e infravermelho observados em KHT a 293 K e sua classificação

Número de onda (cm^{-1}) e intensidade		Classificação	Número de onda (cm^{-1}) e intensidade		Classificação
Raman	Infravermelho		Raman	Infravermelho	
3308m,b	3313s	$O-H$ (str)	678vw	677m	CO_2^- (def)
3268m,b	3268s	$O-H$ (str)	621w	615w	CO_2^- (def)
2987vs	2986vw	$C-H$ (str)	602vw		CO_2^- (def)
2975m	2975vw	$C-H$ (str)	523m		CO_2^- (def)
1708w,b		$C=O$ (str)	490vw		CO_2^- (def)
1520w,b		CO_2^- (assim. str)	392vw		def. esq., $w(CO_2^-), \tau(C-C)$, rede
1450w		CO_2^- (sim. str)	336vw		
1430m			275vw		
1379m,b	1383m	$O-H$ (bend)	205w		
1334vw	1337m	$C-H$ (bend)	192m		
1292vw	1301s	$C-H$ (bend)	186w		
1278w	1259s	$C-H$ (bend)	161w		
1217vw	1210m	$C-H$ (bend)	141m		
1136w	1132s	$C-O$ (str)	123w		
1068vw	1068m	$C-O$ (str)	116w		
998w		$C-C$ (str)	107w		
903w	903w	$C-C$ (str)	102w		
878s	876w	$C-C$ (str)	93m		
838w	843w	CO_2^- (def)	87w		
790s	788w	CO_2^- (def)	50w		

vs muito intenso, s intenso, m médio, w fraco, vw muito fraco, b largo, τ torção, w twist, def. deformação, esq esqueleto

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise térmica

5.1.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Estudou-se o comportamento de uma amostra de KHT em baixas temperaturas no intervalo de 91 a 303 K, aquecendo-se a uma taxa de 10 K/min. O termograma correspondente é apresentado na Figura 14. Há uma mudança na linha de base por volta de 225 K o que pode estar relacionado a uma possível mudança conformacional mas apenas este resultado não é suficiente para se afirmar se de fato ocorre alguma transição do material.

Em um segundo experimento a região de altas temperaturas foi estudada utilizando a mesma taxa de aquecimento durante o intervalo de 303 a 672 K. Obtivemos o resultado apresentado no termograma da Figura 15. Nesta podemos verificar a ocorrência de um evento endotérmico que se inicia à temperatura de 544 K (*onset*). Este se apresenta como um pico de grande intensidade e delgado indicando um evento que ocorre a uma temperatura bem definida. Com a taxa de aquecimento utilizada nenhuma evidência de transição de fase é patente, o mesmo tendo sido descrito por (QUASIM et al., 2009b). Note que não há qualquer evidência de eventos ocorrendo à temperatura de 336 K, medidos por (ABDEL-KADER et al., 1995).

5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Uma amostra de cerca de 14 mg foi estudada pela técnica de TGA no intervalo de temperatura de 300 a 573 K. O resultado é apresentado na Figura 16 como a linha contínua em preto. É também apresentado em conjunto o termograma usando a técnica de DTA, resultado obtido simultaneamente, como a linha tracejada em vermelho.

Conforme pode ser visto não há perda de massa até a temperatura de 530 K, na qual há uma perda de cerca de 40%. A perda de massa ocorre em conjunto com um pico no

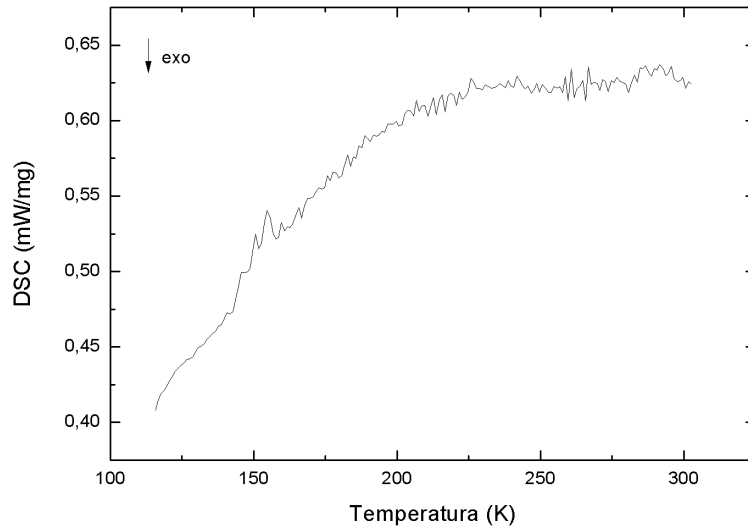


Figura 14: Termograma do KHT para o intervalo de temperatura 91–303 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.

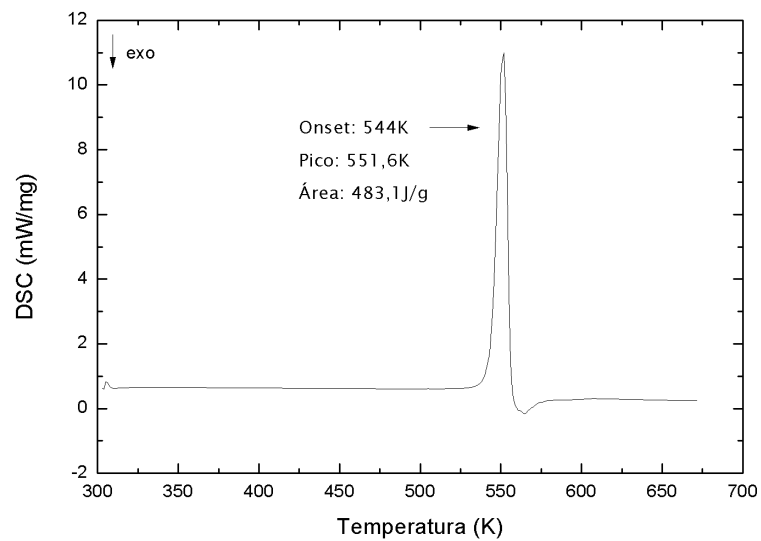


Figura 15: Termograma do KHT para o intervalo de temperatura 303–672 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.

termograma indicando que a perda de massa está ligada ao evento endotérmico observado pela técnica de DSC. Esta perda de massa indica a formação de gases, uma vez que a amostra estava submetida a uma atmosfera inerte de N_2 , e este evento é então caracterizado como a decomposição térmica do material. Este resultado está em conformidade com o obtido por (QUASIM et al., 2009b), entretanto não se observou a perda de água à temperatura de 503 K. Também pode ser observado que o processo de decomposição até a temperatura de 573 K ocorreu em mais de uma etapa, como pode ser visto pela curva de DTG (derivada do gráfico de TG) 17, o que não é raro (GABBOTT et al., 2008).

5.2 Espectroscopia Raman

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados relativos aos experimentos de espectroscopia Raman com a variação dos parâmetros termodinâmicos temperatura e pressão. Os espectros foram divididos em regiões para uma melhor análise. É importante ressaltar que a numeração dos modos é diferente para cada tipo de experimento, sendo fornecida nos espectros de cada subseção. Isto se deve ao fato de que para determinados experimentos alguns modos não puderam ter seus comportamentos estudados seja por não apresentarem intensidade suficiente para a determinação precisa de seus números de onda ou seja por não terem sido observados, conforme será discutido.

5.2.1 Baixas temperaturas

Foram obtidos espectros Raman para 7 diferentes valores de temperatura entre 10 e 300 K. Para a temperatura de 300 K foram obtidos dois espectros, um anterior ao resfriamento e outro posterior. O tempo de relaxação entre as medidas foi de 30 minutos. Nesta seção o comportamento de 39 modos em função da temperatura é apresentado e discutido.

5.2.1.1 Região espectral: 50 a 275 cm^{-1}

A Figura 18 apresenta os espectros Raman para o aquecimento de 10 a 300 K na região considerada. O primeiro ponto a se notar é a presença do modo 2 em 75 cm^{-1} a 300 K. Este modo não foi observado nas medidas à temperatura ambiente apresentadas anteriormente. A explicação proposta é a de que estas medidas de baixa temperatura foram feitas em uma pastilha de KHT enquanto às anteriores haviam sido feitas em um micro-cristal. Na pastilha a orientação aleatória de vários micro-cristais leva a observação

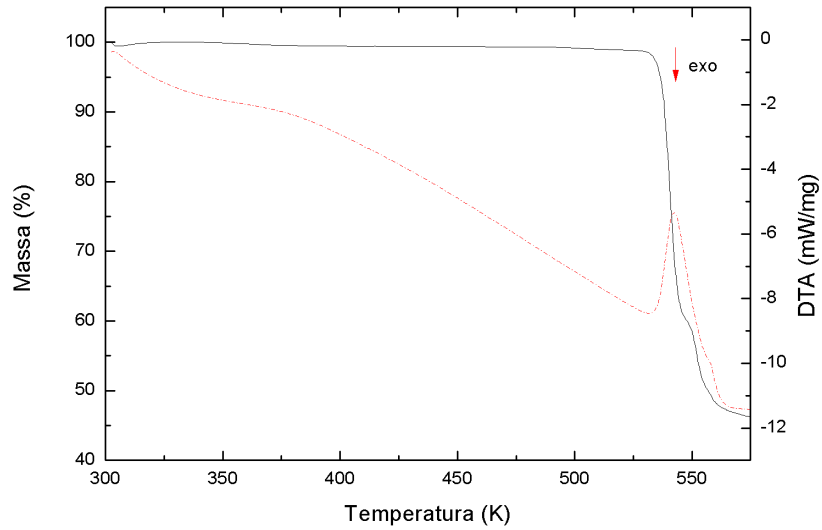


Figura 16: Gráficos de TGA (contínuo) e DTA (tracejado) do KHT para o intervalo de temperatura 303–573 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.

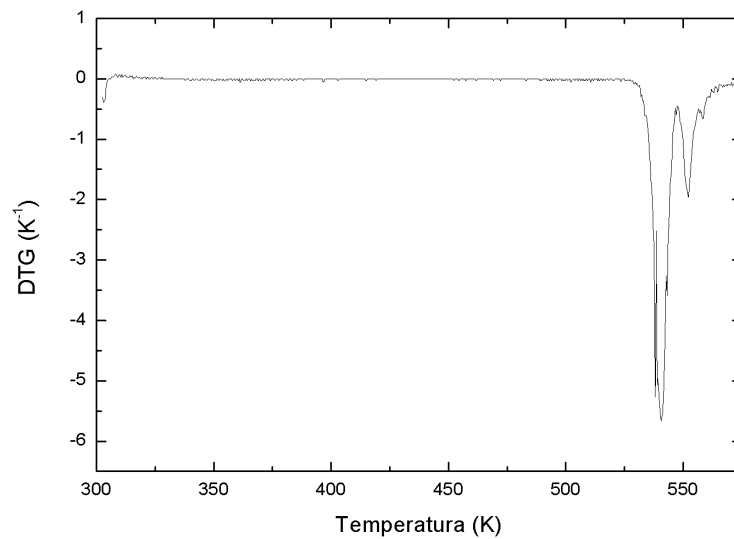


Figura 17: Gráfico de DTG do KHT para o intervalo de temperatura 303–573 K, taxa de aquecimento: 10 K/min.

de modos de várias polarizações. Já em um micro-cristal, dependendo da orientação deste, aquele modo pode apresentar intensidade muito baixa ou mesmo não ser visível para determinada geometria de espalhamento. Voltaremos à discussão acerca deste modo no estudo sobre pressão.

Pelos espectros apresentados na Figura 18 nota-se que para mais baixas temperaturas houve apenas uma maior definição das bandas, não sendo observado aparecimento ou desaparecimento de picos nessa região (de intensidade apreciável). Isso aponta para a estabilidade térmica da estrutura do material no intervalo de temperatura estudado. A regularidade do comportamento dos modos pode ser vista no gráfico do número de onda dos modos em função da temperatura, Figura 19, no qual também é mostrado um ajuste linear em conjunto com os pontos. Os coeficientes dos ajustes se encontram na Tabela 4.

Outro ponto a ser observado é o valor dos números de onda dos modos a 300 K. Se compararmos com os resultados obtidos para temperatura ambiente (seção anterior) podemos ver que todos os modos encontram-se deslocados. A Figura 20 explicita a diferença. Observando esta juntamente com os coeficientes do ajuste linear dos modos (Tabela 4) podemos inferir que devido a uma latência térmica do material os modos não retornaram aos seus valores originais com o tempo de relaxação utilizado.

Tabela 4: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 50 a 275 cm^{-1} .

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3 \partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
1	76,63	-4,51
2	89,25	-1,59
3	108,92	6,28
4	119,25	-4,87
5	125,00	-7,88
6	128,19	-5,62
7	141,26	-2,59
8	149,90	-1,04
9	167,20	-7,05
10	179,27	-16,9
11	192,07	-23,0
12	213,61	-5,33
13	220,66	-12,4
14	238,79	-28,5

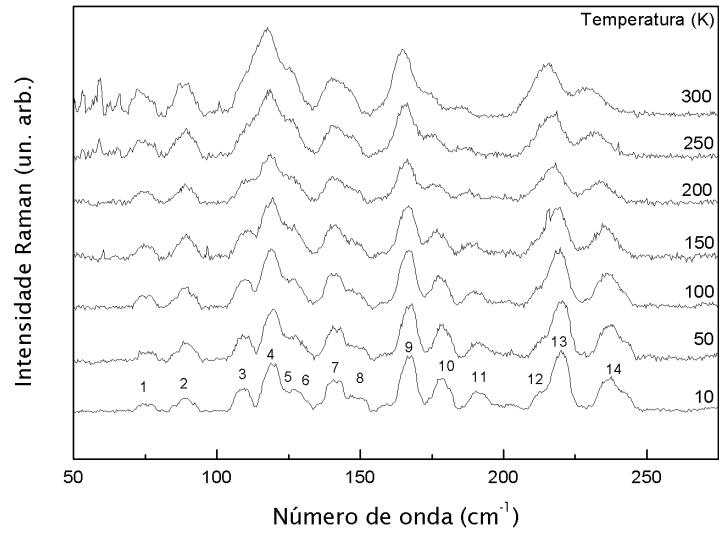


Figura 18: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 50 a 275 cm^{-1}

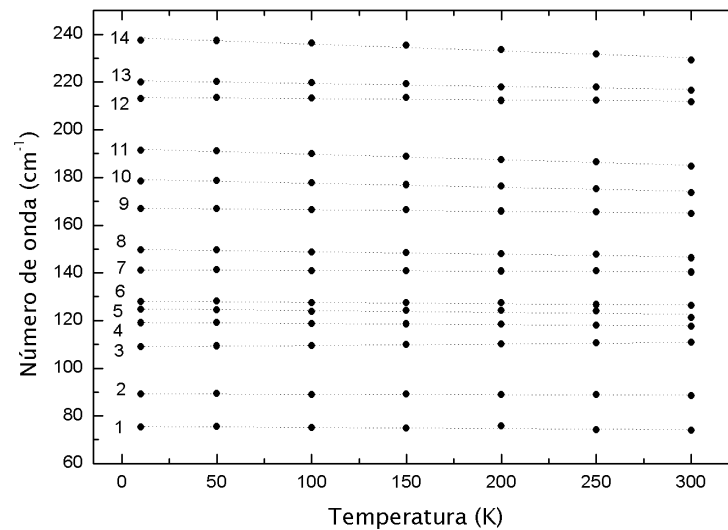


Figura 19: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 50 a 275 cm^{-1}

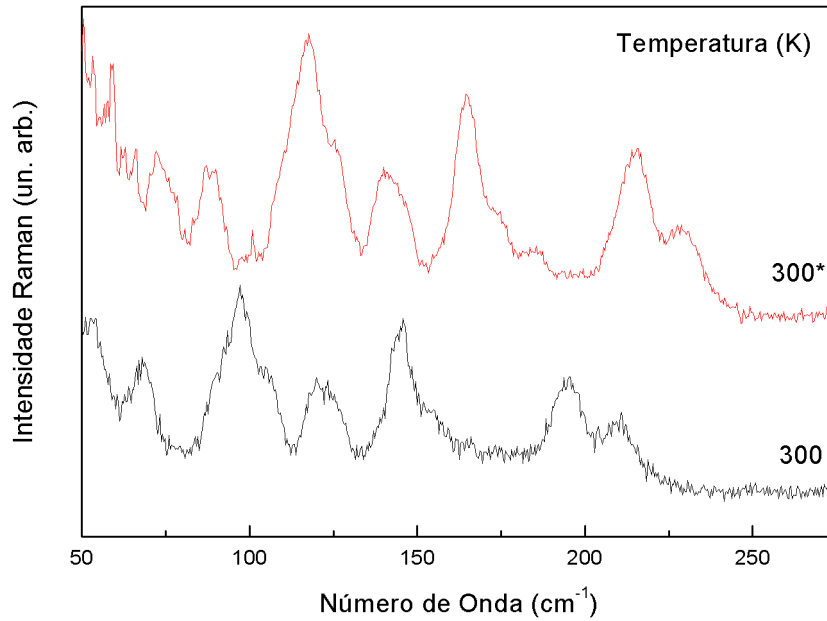


Figura 20: Comparação entre os espectros Raman em 300 K, antes (em preto) e após o resfriamento (em vermelho, indicado pelo asterisco); região espectral: 50 a 275 cm^{-1}

5.2.1.2 Região espectral: 275 a 750 cm^{-1}

Os espectros para esta região são apresentados na Figura 21. 7 modos desta região tiveram seus comportamentos analisados. Assim como para a região espectral anterior não há qualquer mudança aparente no espectro além das já esperadas maior definição dos picos e aumento de intensidade dos mesmos. Esse comportamento, conforme será visto nas próximas seções, se repete para todas as regiões espectrais estudadas. O comportamento dos modos estudados com a temperatura é mostrado na Figura 22 e os coeficientes de ajuste linear apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 275 a 750 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3 \partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
15	357,22	3,41
16	415,30	-13,7
17	512,83	-7,02
18	541,67	2,93
19	624,90	-4,66
20	642,53	-2,19
21	699,00	-3,93

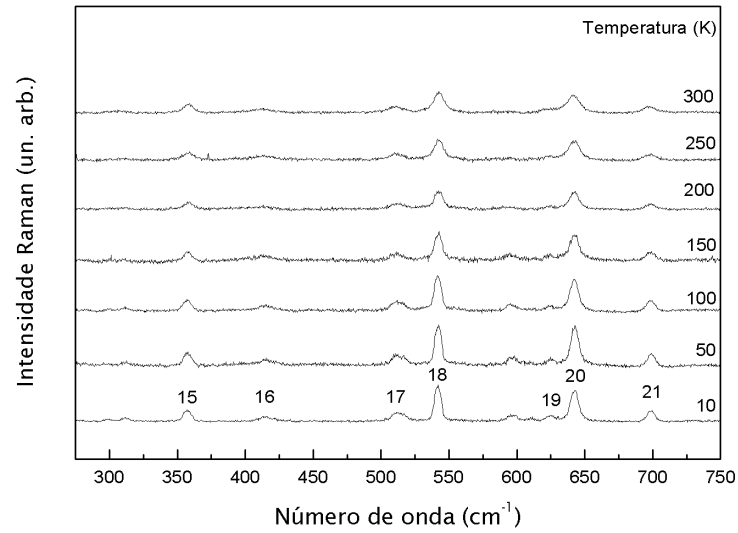


Figura 21: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 275 a 750 cm^{-1}

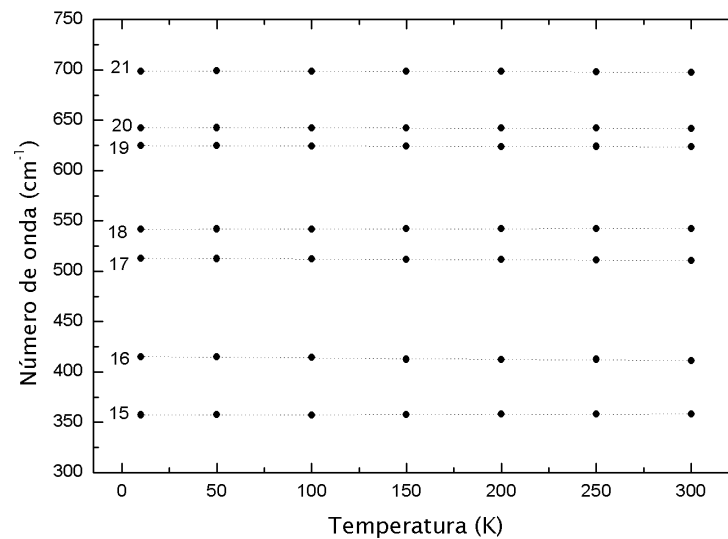


Figura 22: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 275 a 750 cm^{-1}

Tabela 6: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 750 a 1200 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
22	812,36	-4,19
23	858,86	1,05
24	900,22	-6,21
25	924,89	-4,45
26	1018,10	-3,70
27	1088,64	-4,53
28	1152,48	-9,30

5.2.1.3 Região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}

Os espectros para esta região são apresentados na Figura 23. 7 modos desta região tiveram seus comportamentos analisados. Nenhuma mudança aparente no espectro além das já esperadas como maior definição dos picos e aumento de intensidade dos mesmos foi observada. O comportamento dos modos estudados com a temperatura é mostrado na Figura 24 e os coeficientes de ajuste linear apresentados na Tabela 6.

5.2.1.4 Região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}

Os espectros para esta região são apresentados na Figura 25. 6 modos desta região tiveram seus comportamentos analisados. O comportamento destes com a temperatura é mostrado na Figura 26 e os coeficientes de ajuste linear apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 1200 a 1800 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
29	1240,33	-2,34
30	1298,55	4,48
31	1394,81	10,6
32	1455,08	-23,5
33	1485,91	-10,8
34	1705,07	24,1

5.2.1.5 Região espectral: 2900 a 3375 cm^{-1}

Os espectros para esta região são apresentados na Figura 27. 5 modos desta região tiveram seus comportamentos analisados. Nota-se que por volta de 3300 cm^{-1} temos 3

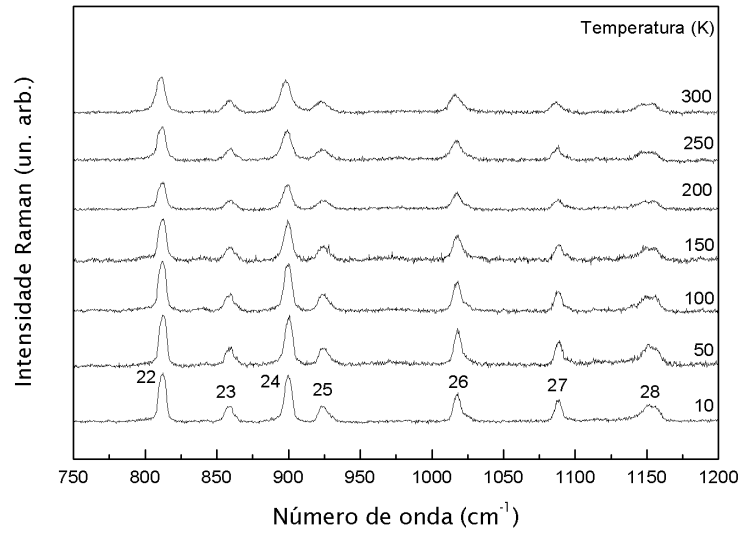


Figura 23: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}

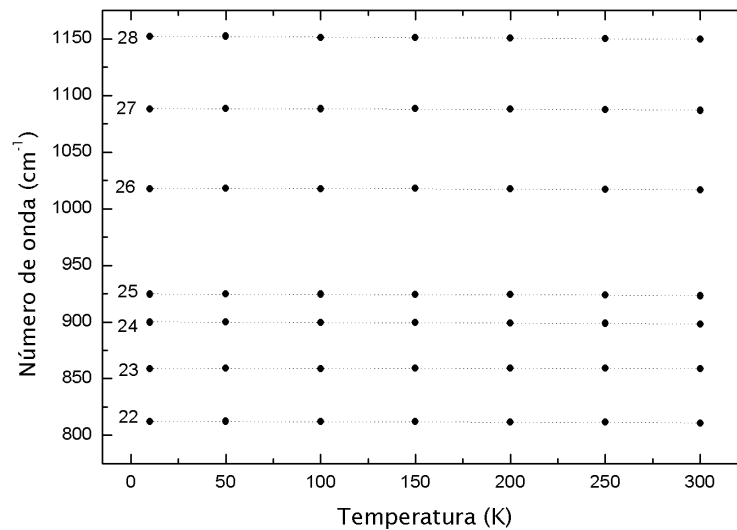


Figura 24: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}

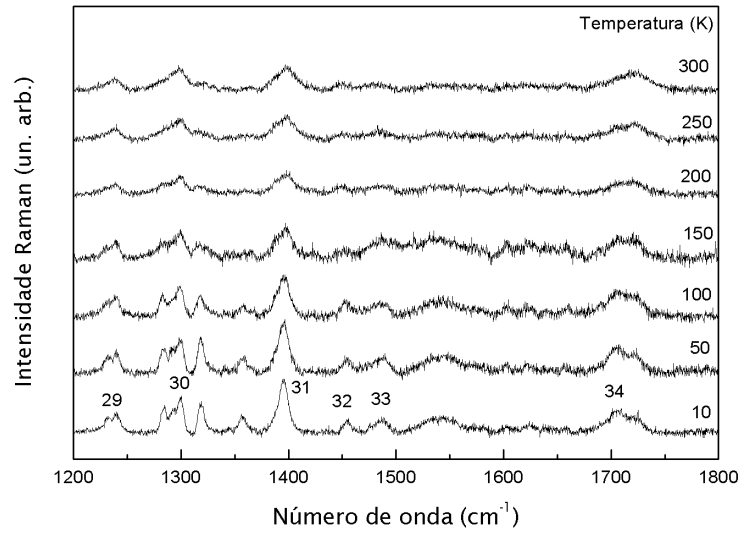


Figura 25: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}

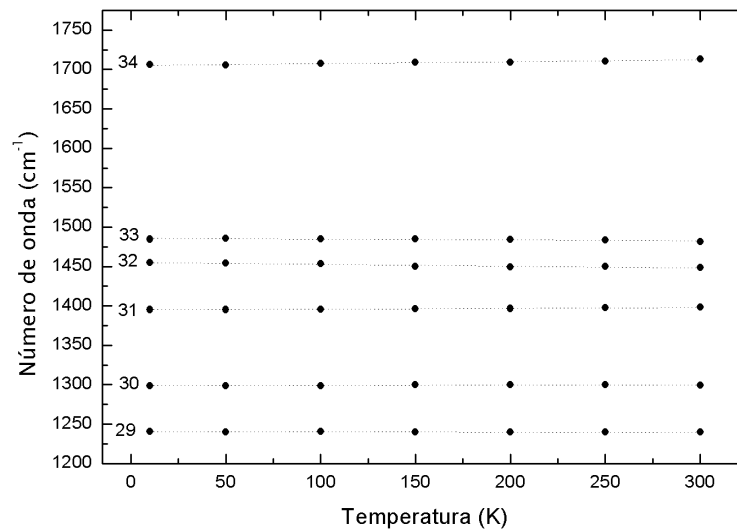


Figura 26: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}

Tabela 8: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 2900 a 3375 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
35	2992,00	-9,42
36	3002,23	-4,80
37	3260,59	62,7
38	3300,91	55,1
39	3322,77	25,1

modos. À temperatura ambiente os dois últimos estão superpostos e não puderam ser identificados individualmente na seção anterior mas com a diminuição da temperatura e conseqüente aumento na definição foi possível analisar a dependência de cada um com a temperatura. Este é mostrado na Figura 28 assim como para ou outros 3 modos e seus respectivos coeficientes de ajuste linear são apresentados na Tabela 8.

5.2.2 Espectroscopia Raman em altas temperaturas

Foram obtidos espectros Raman para 7 diferentes valores de temperatura entre 293 e 448 K. O tempo de relaxação entre as medidas foi de 20 minutos. Nesta seção o comportamento de 35 modos em função da temperatura é apresentado e discutido.

5.2.2.1 Região espectral: 25 a 250 cm^{-1}

Os espectros para esta região se encontram na Figura 29. 12 modos dessa região tiveram seus comportamentos com a temperatura estudados. Podemos ver que com o aumento de temperatura os modos 6 e 7 tendem a apresentar a mesma intensidade. O modo 12 se aproxima do 11 com o aumento da temperatura se tornando um ombro deste a partir de 398 K.

Não há aparecimento ou desaparecimento de modos no intervalo de temperatura nem mudanças anormais nas intensidades relativas. Note que não há nenhuma diferença evidente entre 323 e 348 K. A partir do apresentado nesta seção não há elementos que indiquem uma transição de fase estrutural, conforme apontada por (ABDEL-KADER et al., 1995).

Todos os modos apresentam comportamento linear com a temperatura, como pode ser visto na Figura 30. Os coeficientes de ajuste linear se encontram na Tabela 9. Comparando-se com o resultado para baixas temperaturas (Tabela 4) podemos ver que

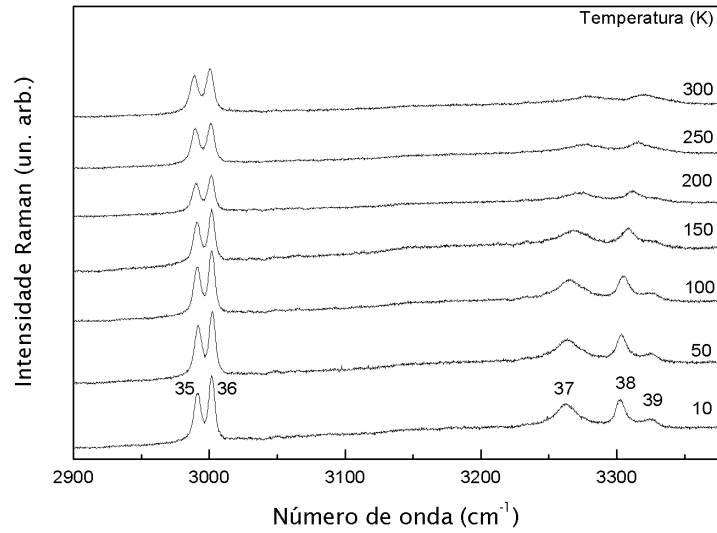


Figura 27: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 10–300 K, região espectral: 2900 a 3375 cm^{-1}

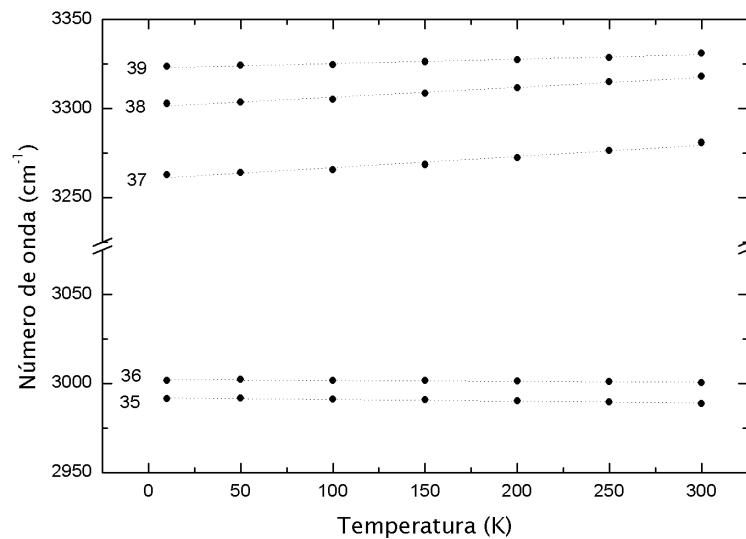


Figura 28: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 10–300 K, região espectral: 2900 a 3375 cm^{-1}

Tabela 9: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 25cm^{-1} a 250cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($K^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1	53,50	-10,9
2	87,72	-2,29
3	97,38	-12,9
4	111,37	-29,8
5	111,95	-17,6
6	121,90	-18,1
7	129,06	-20,0
8	146,61	-17,8
91	170,73	-32,5
10	203,21	-54,2
11	204,25	-38,8
12	225,63	-64,4

Tabela 10: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 250 a 750 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($K^{-1}\text{cm}^{-1}$)
13	338,63	-6,71
14	399,09	-22,7
15	497,53	-26,7
16	523,64	-3,13
17	604,05	-7,84
18	624,43	-11,0

os coeficientes lineares são consideravelmente maiores para altas temperaturas, indicando maiores deslocamentos.

5.2.2.2 Região espectral: 250 a 750 cm^{-1}

Os espectros Raman para os 7 valores de temperatura se encontram na Figura 31. 6 banda tiveram seu comportamento estudado no intervalo dado. Não há qualquer mudança além das esperadas com o aumento de temperatura, como alargamento das bandas, diminuição de intensidade e deslocamento para maiores números de onda. Os modos se comportam linearmente conforme pode ser visto na Figura 32. Os coeficientes dos ajustes lineares se encontram na Tabela 10.

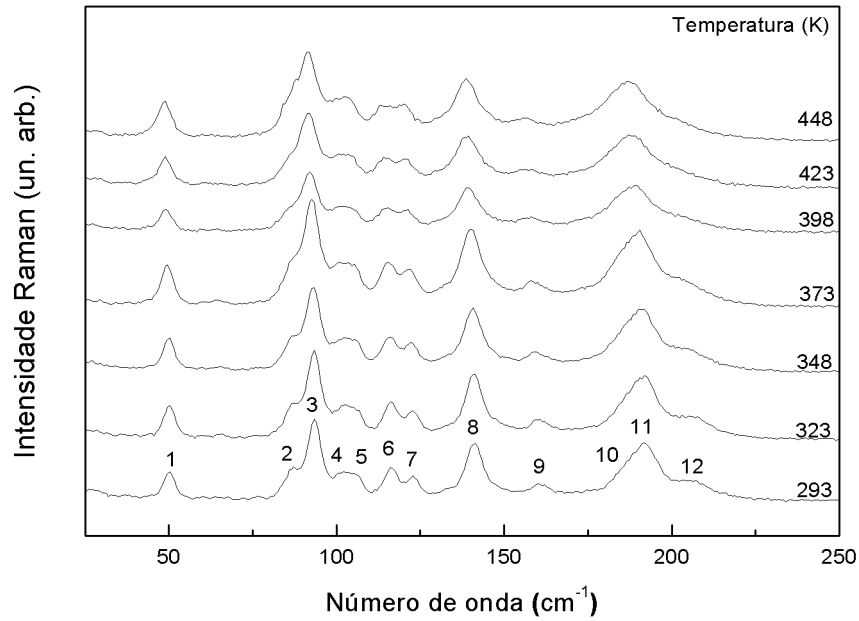


Figura 29: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 25cm^{-1} a 250cm^{-1}

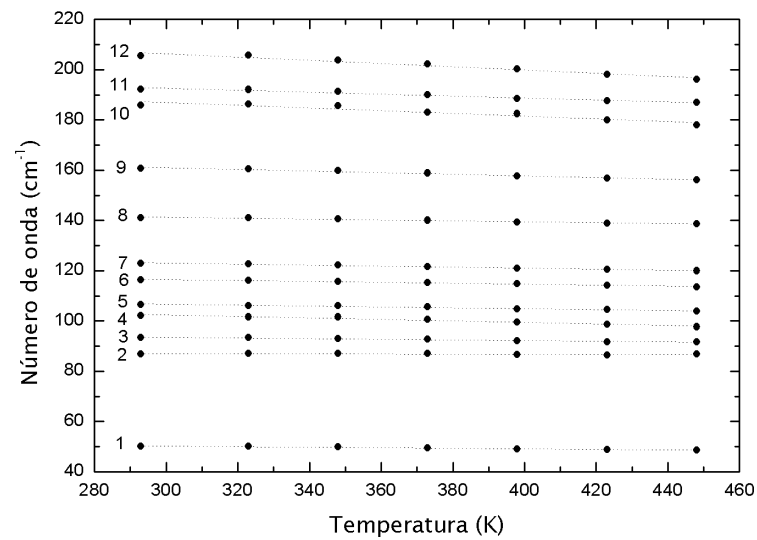


Figura 30: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 25cm^{-1} a 250cm^{-1}

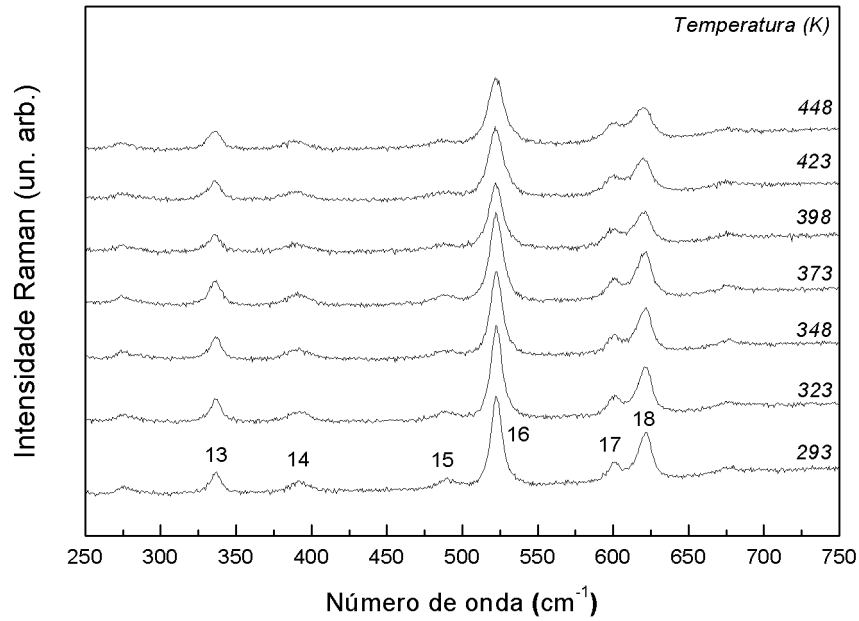


Figura 31: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 250 a 750 cm^{-1}

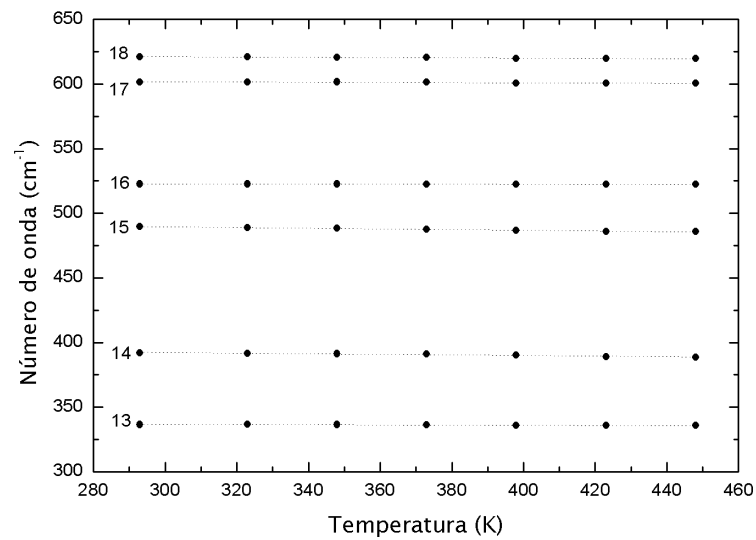


Figura 32: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 250 a 750 cm^{-1}

Tabela 11: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 750 a 1200 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
19	794,54	-13,8
20	841,36	-10,1
21	882,47	-14,1
22	910,99	-24,5
23	1002,65	-13,9
24	1072,16	-14,5
25	1144,93	-33,3

Tabela 12: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 1200 a 1800 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
26	1217,68	-2,20
27	1282,53	-22,0
28	1383,40	-15,2
29	1437,89	-23,6
30	1456,83	-20,8
31	1696,37	-22,5

5.2.2.3 Região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}

Os espectros Raman são apresentados na Figura 33. Não há aparecimento ou desaparecimento de modos nessa região mas é interessante notar que as intensidades dos modos se manteve praticamente constante no intervalo 293–373 K só então começando a diminuir apreciavelmente. Os modos apresentaram comportamentos lineares, explicitado na Figura 34. Os coeficientes de ajuste se encontram na Tabela 11.

5.2.2.4 Região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}

Os espectros Raman são apresentados na Figura 35. 6 modos tiveram seus comportamentos estudados. Nota-se que os modos desta região são pouco influenciados pelo aumento da temperatura, a única exceção sendo o modo 29, relacionado ao stretching simétrico do CO_2^- . Os modos apresentaram comportamentos lineares, explicitado na Figura 36. Os coeficientes de ajuste se encontram na Tabela 12.

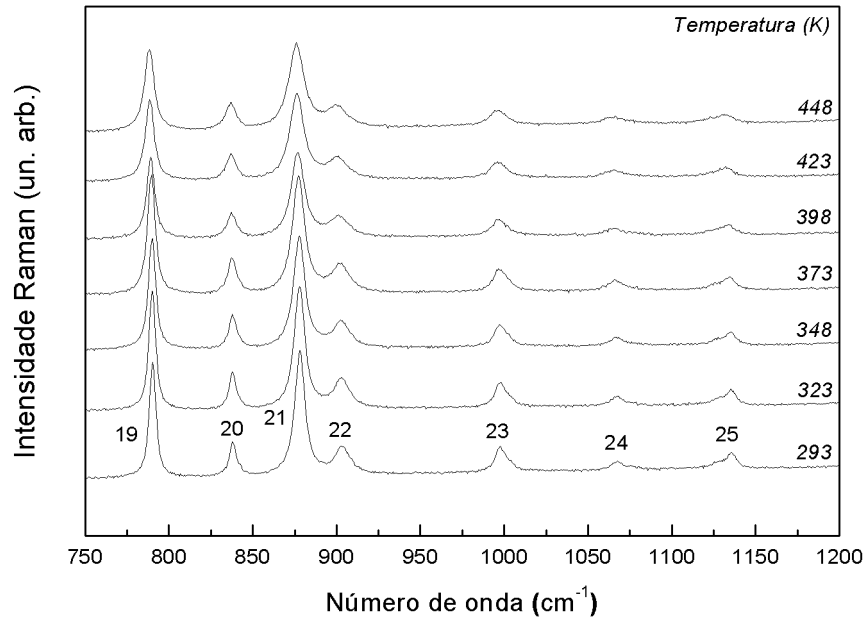


Figura 33: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}

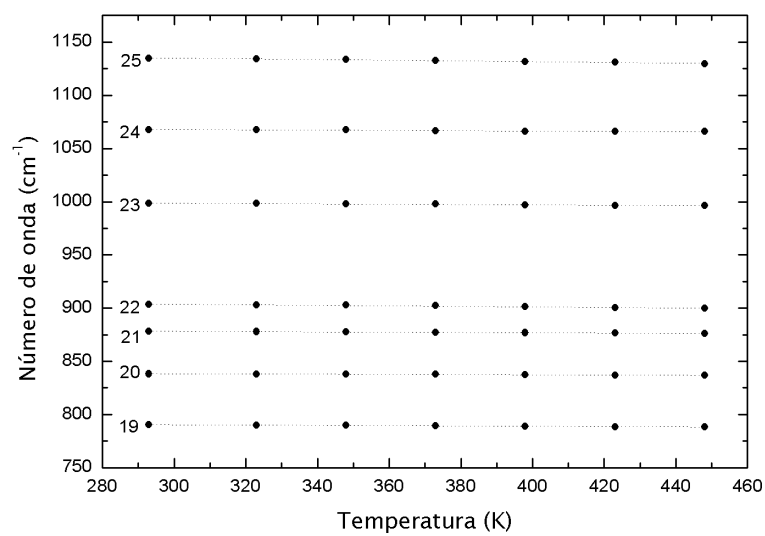


Figura 34: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 750 a 1200 cm^{-1}

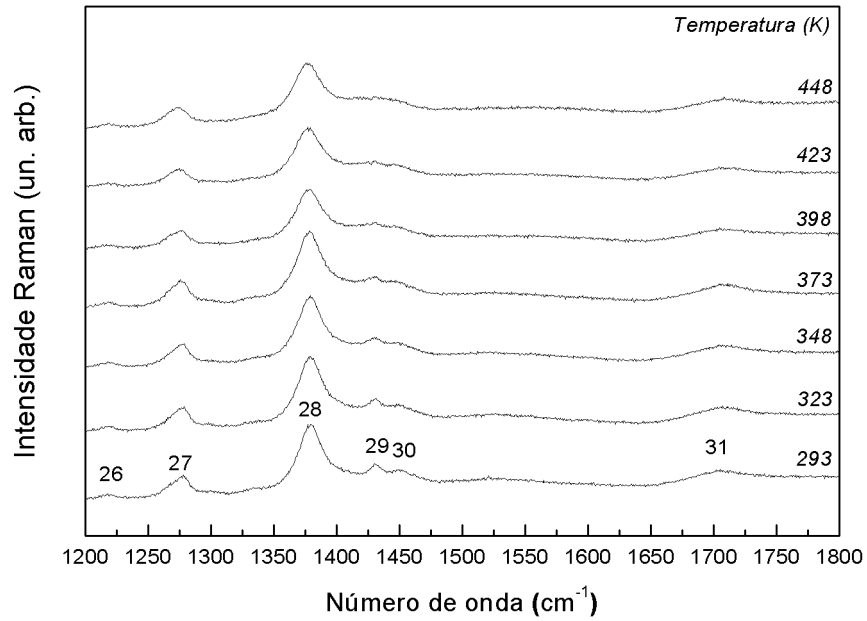


Figura 35: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}

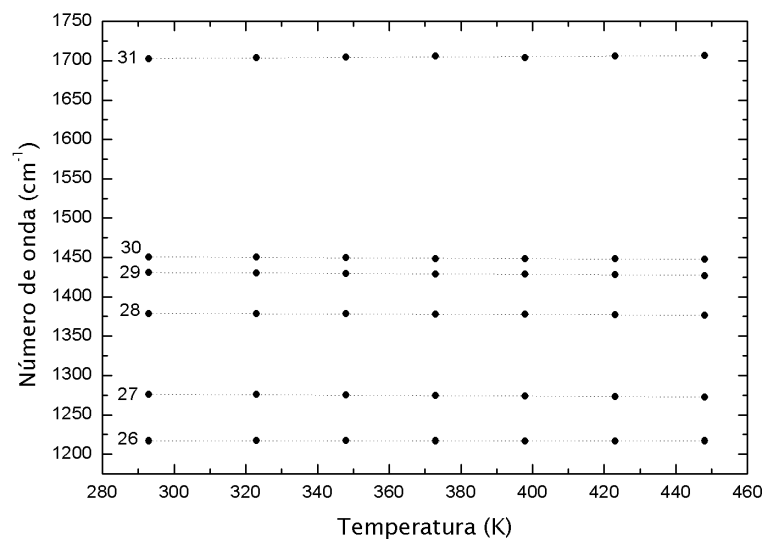


Figura 36: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 1200 a 1800 cm^{-1}

Tabela 13: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial T) \times T$) para os modos da região espectral 2900 a 3400 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(10^3\partial\omega/\partial T)$ ($\text{K}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
32	2981,20	-20,0
33	2992,72	-19,2
34	3247,25	69,6
35	3286,05	76,6

5.2.2.5 Região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}

Os espectros Raman são apresentados na Figura 37. 4 modos tiveram seus comportamentos estudados. Os modos apresentaram comportamentos lineares. Os modos 34 e 35, ambos relacionados a stretching de grupos $O - H$ das carboxilas, ao contrário dos outros modos internos, apresentaram maior deslocamento Raman com o aumento de temperatura. Também foram os modos que mais foram influenciados pela temperatura em todo o espectro, como pode ser visto pelo coeficiente apresentados na Tabela 13, que contém também os coeficientes dos modos restantes. A Figura 38 mostra o número de onda dos modos em função da temperatura.

5.2.3 Pressão hidrostática

Uma amostra de KHT foi utilizada para experimentos de altas pressões. Foram obtidos espectros Raman para 27 valores de pressão, entre 0,0 e 6,5 GPa, pressão na qual a gaxeta se encontrava bastante deformada e portanto posteriores aumentos de pressão poderiam vir a danificar os diamantes. Duas regiões não foram medidas: de 1175 a 1400 cm^{-1} pois nessa região se encontram os modos do diamante e de 2900 a 3100 cm^{-1} os do nujol.

5.2.3.1 Região espectral: 25 a 275 cm^{-1}

Os espectros para 10 dos valores de pressão medidos são apresentados na Figura 39. Os espectros para os quatro últimos valores de pressão apresentados (4,6, 5,3, 5,8 e 6,3 GPa) foram multiplicados por 2 por apresentarem intensidades muito inferiores às dos outros. Os espectros foram escolhidos por resumirem as principais mudanças nesta região que abriga os modos da rede. As setas em preto indicam eventos, como aparecimento ou desaparecimento de picos, e as vermelhas localizam picos para melhor acompanhamento da evolução dos espectros.

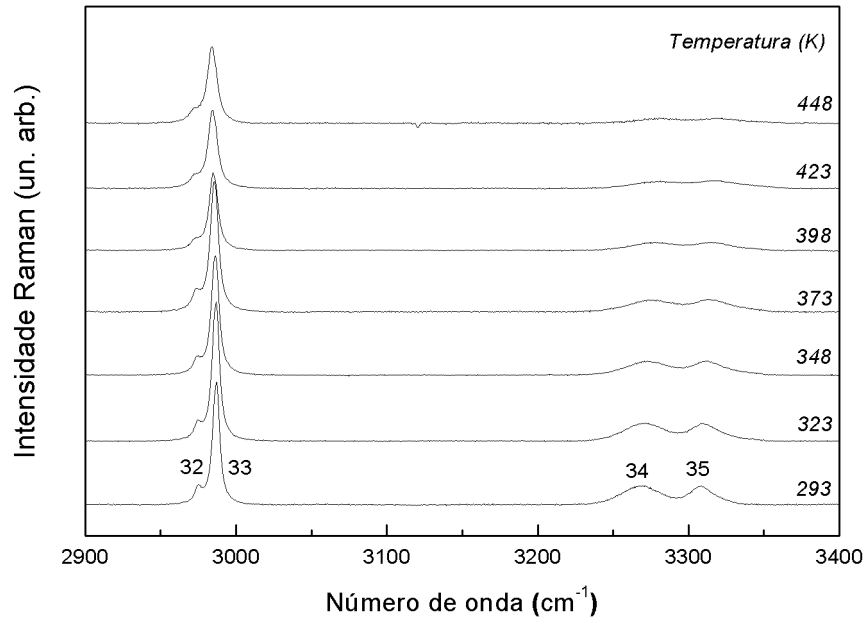


Figura 37: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de temperatura 292–448 K, região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}

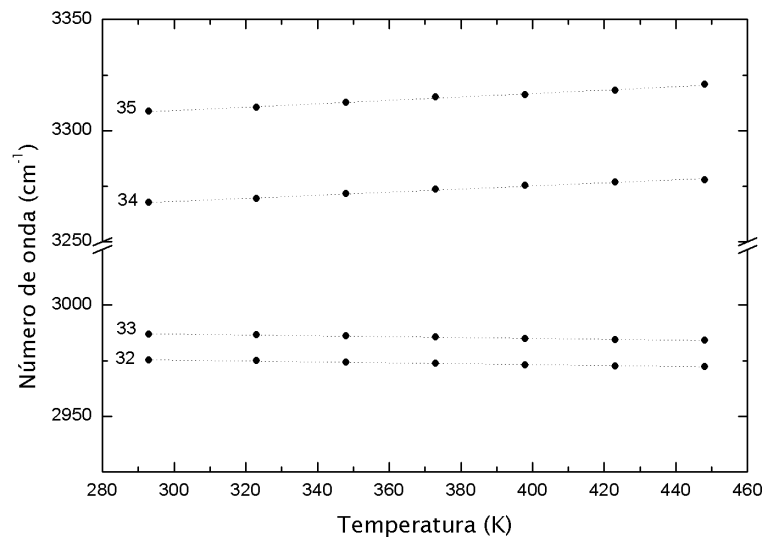


Figura 38: Número de onda dos modos do KHT em função da temperatura para o intervalo 292–448 K, região espectral: 2900 a 3400 cm^{-1}

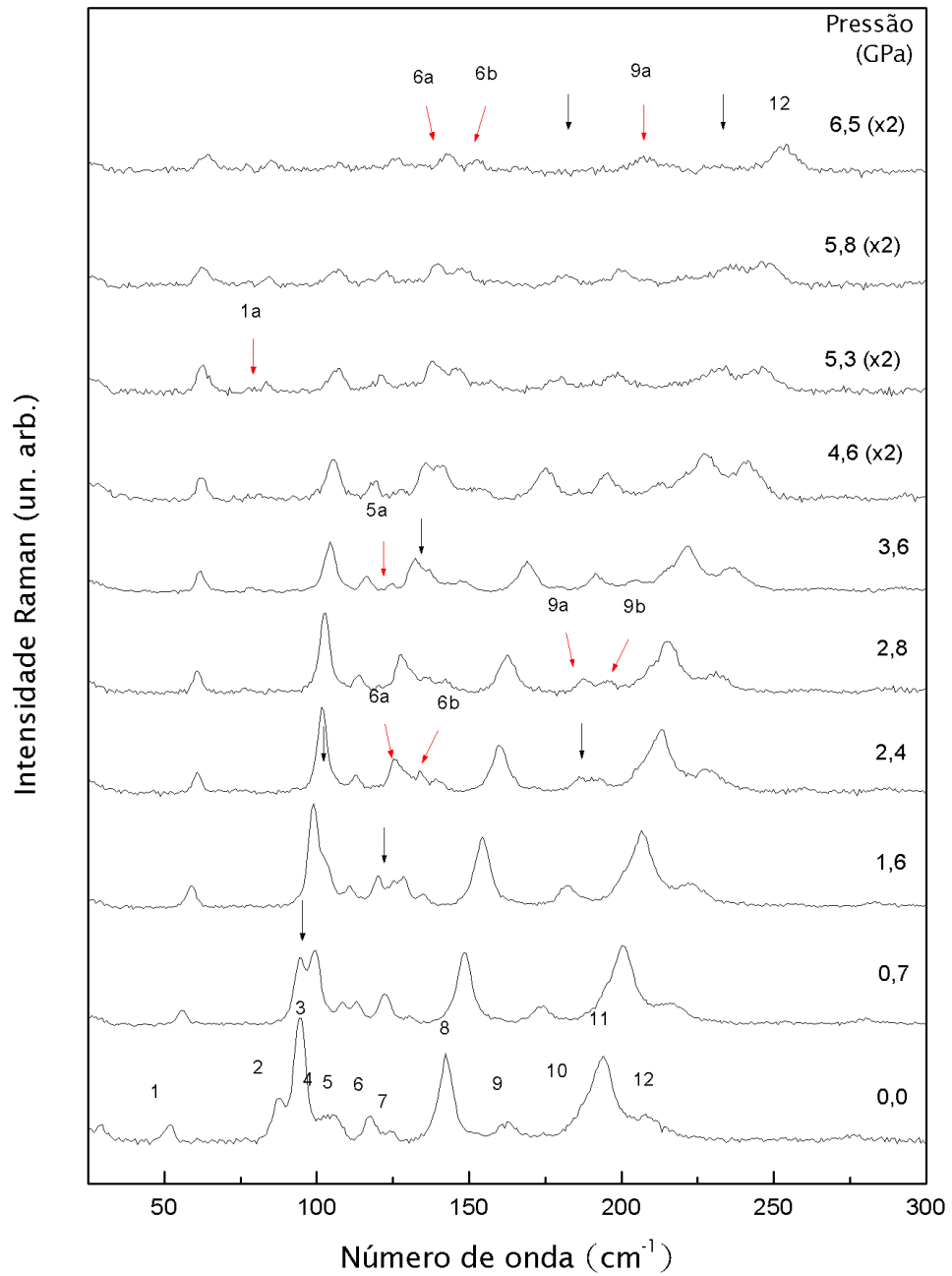


Figura 39: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: 25 a 275 cm^{-1}

Podemos ver que várias mudanças ocorreram nesta região. A intensidade do modo 3 diminuiu proporcionalmente mais que a do modo 2. Inicialmente o modo 3 apresentava intensidade maior que o dobro da do modo 2. Em 0,7 GPa os dois apresentam intensidades próximas. O modo 3 continua a perder mais intensidade relativa que o 2 desaparecendo em 2,4 GPa. O modo 5 se desloca mais que o modo 4 para maiores valores de número de onda se aproximando do modo 6. Este em 1,6 GPa se divide em dois picos, o de menor número de onda, 6a, aparecendo como um ombro do modo 5 em 2,4 GPa. O modo 9 em 2,4 GPa se divide em dois outros, 9a e 9b. Tantas mudanças nos modos da rede próximas a esse valor de pressão indicam uma transição de fase. Uma análise individual dos modos fornece mais indícios de uma mudança. As Figuras 41 e 42 mostram o comportamento dos modos 1 e 2, com o aumento de pressão, respectivamente. Estes modos não estão diretamente ligados as mudanças anteriormente mencionadas portanto fornecem novas evidências.

Continuando o aumento de pressão podemos observar em 3,6 GPa um pico em torno de 123 cm^{-1} , 5a. Não há elementos para se poder afirmar quando esse pico de fato apareceu devido a sua baixa intensidade, podendo estar encoberto pelo modo 5 para valores menores de pressão. Entretanto para este valor de pressão os modos 5 e 6a, que até então estavam se aproximando começam a se distanciar, o modo 5 mudando de comportamento levemente, conforme pode ser visto na Figura 43 mas nenhuma outra mudança é relevante até a pressão de 6,3 GPa. Apesar de o sinal ser bem menor que o inicial por conta da alta pressão pode-se ver que os modos 8, 9b, 10 e 11 não estão mais presentes, o desaparecimento do modo 11 sendo patente. Isso indica uma segunda transição de fase. Isto pode ser mais claramente visto na Figura 40. O comportamento dos modos é apresentado na Figura 44. As curvas foram ajustadas linearmente e os coeficientes encontram-se na Tabela 14.

5.2.3.2 Região espectral: $275 \text{ a } 750 \text{ cm}^{-1}$

Os espectros se encontram na Figura 47. O modo 13, que no gráfico não aparece após 5,5 GPa não está presente por sua intensidade ser baixa demais a partir deste valor de pressão. O modo 14 apresenta uma sutil mudança de comportamento entre 1,5 e 2,5 GPa, logo por volta da transição evidenciada na região dos modos da rede, ilustrada na Figura 45.

Os modos 17 e 18 mantêm uma relação de intensidade que decresce lentamente até 2,4 GPa. A partir daí o modo 18 perde intensidade mais rapidamente que o modo 17 ficando os dois com a mesma intensidade para um valor de pressão próximo a 4,6 GPa. O modo

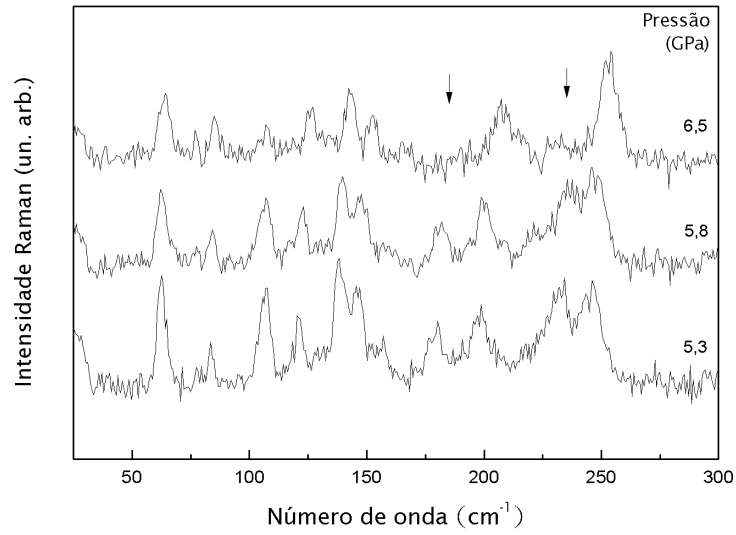


Figura 40: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 5,3 *GPa*–6,5 *GPa*, região espectral: 25 a 275 cm^{-1}

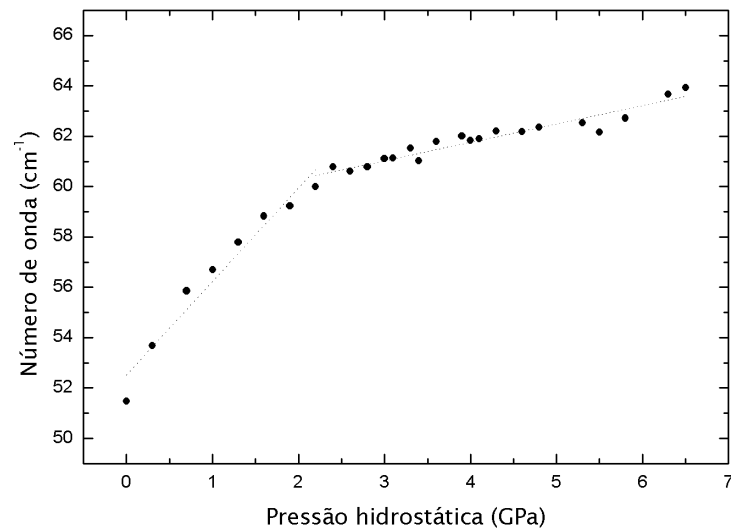


Figura 41: Número de onda do modo 1 (51 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 *GPa*.

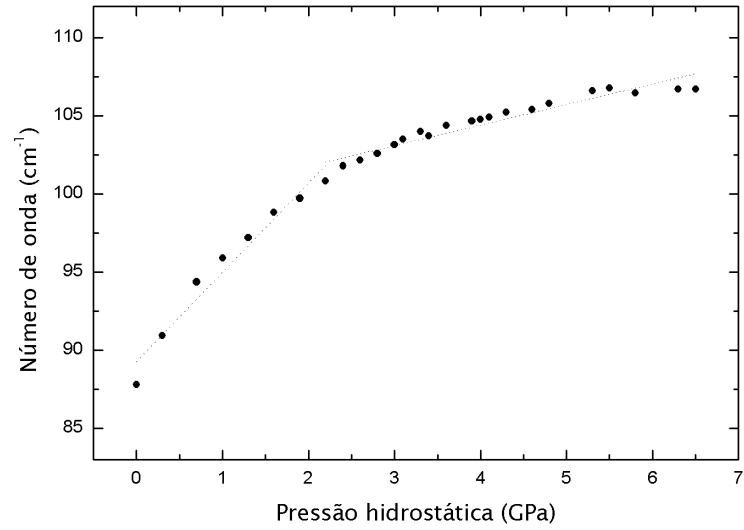


Figura 42: Número de onda do modo 2 (88 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.

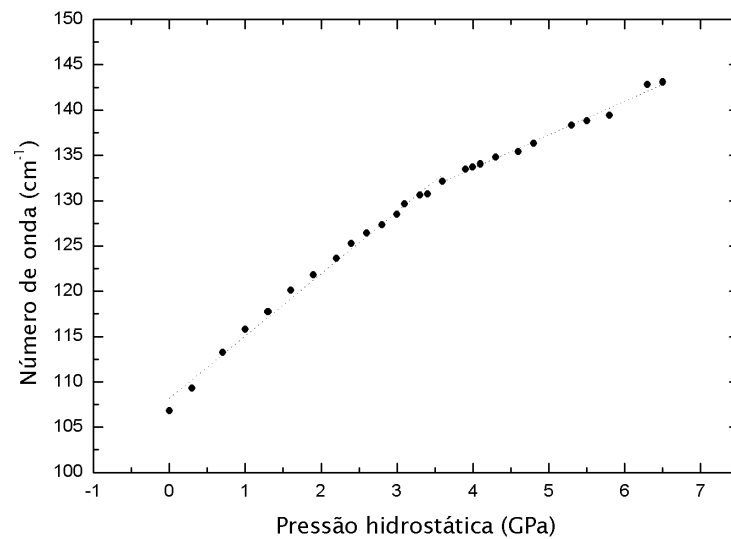


Figura 43: Número de onda do modo 5 (107 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.

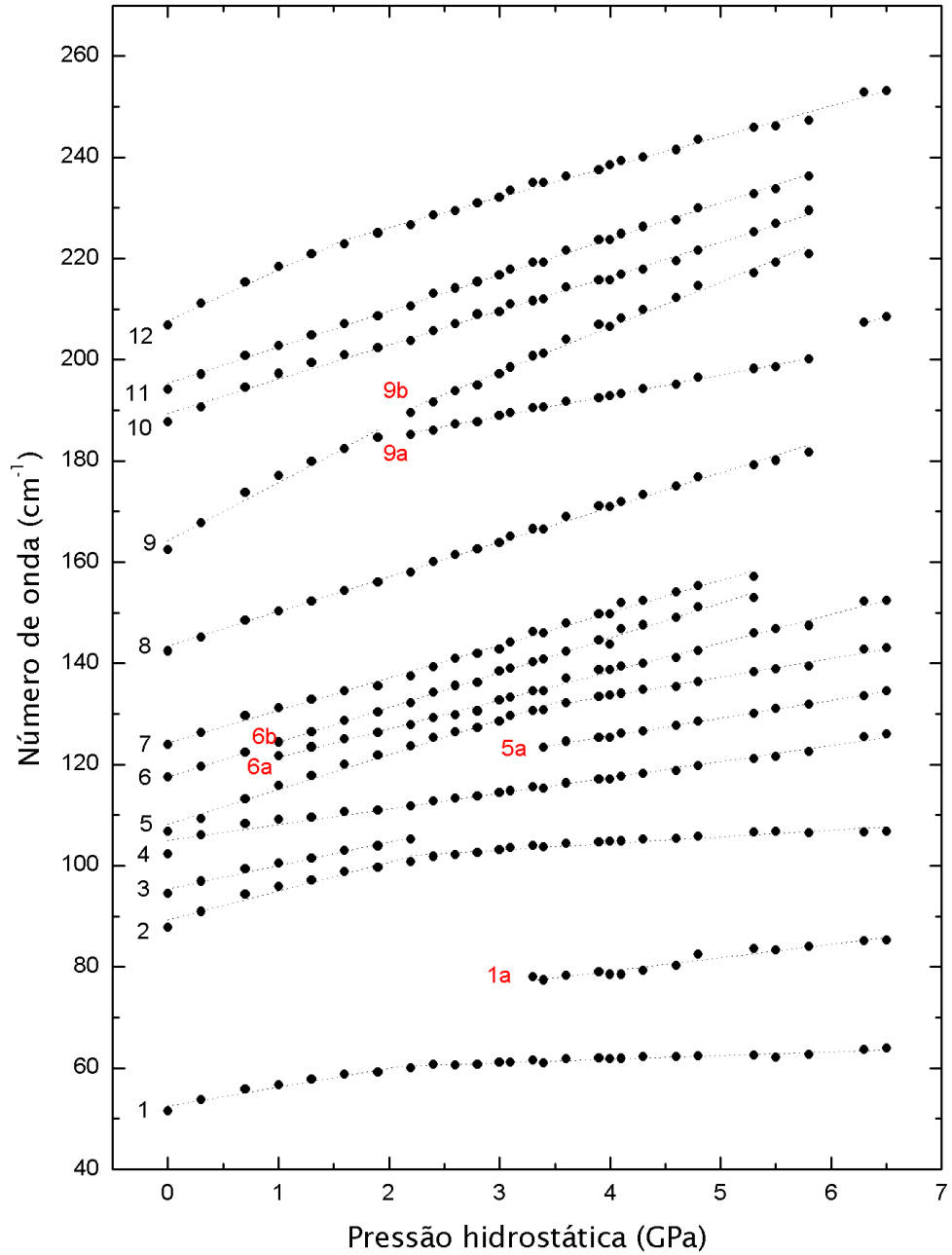


Figura 44: Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa, região espectral: 25 a 275 cm⁻¹

Tabela 14: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 25 a 275 cm^{-1}

Modo	$0, 0GPa \leq p \leq 2, 2GPa$		$2, 2GPa \leq p \leq 6, 3GPa$		$6, 3GPa \leq p$	
	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($GPa^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($GPa^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($GPa^{-1} \text{cm}^{-1}$)
1	52,52	3,71	58,83	0,73	58,83	0,73
1a	-	-	68,47	2,67	68,47	2,67
2	89,27	5,71	99,14	1,32	99,14	1,32
3	95,39	4,65	-	-	-	-
4	104,99	3,12	104,99	3,12	104,99	3,12
5a	-	-	111,60	3,51	111,60	3,51
5	108,19	6,87	118,83*	3,71*	118,83	3,71
6	117,51*	6,93	-	-	-	-
6a	115,74*	5,65*	115,74	5,65	115,74	5,65
6b	117,54*	6,87*	117,54	6,87	-	-
7	124,25	6,44	124,25	6,44	-	-
8	143,38	6,86	143,38	6,86	143,38	6,86
9	164,21	11,52	-	-	-	-
9a	-	-	176,64	4,07	173,00	5,45
9b	-	-	170,93	8,86	-	-
10	189,38	6,77	189,38	6,77	-	-
11	195,35	7,13	195,35	7,13	-	-
12	207,71	10,02	214,07	6,01	214,07	6,01

Tabela 15: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 275 a 750 cm^{-1}

Modo	$0,0\text{GPa} \leq p \leq 2,4\text{GPa}$		$2,4\text{GPa} \leq p$	
	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($\text{GPa}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($\text{GPa}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
13 ¹	277,36	3,83	277,36	3,83
14	337,08	4,70	341,66	2,48
15	396,86	1,13	396,86	1,13
16	524,84	2,10	524,84	2,10
17	602,74	-0,37	599,10	1,06
18	623,03	2,48	623,03	2,48

¹Não medido após 5,3 GPa.

17, classificado como deformação da unidade CO_2^- , apresenta comportamento digno de nota: conforme pode ser visto na Figura 46 há uma mudança de comportamento em por volta de 2,2 GPa, o que está em concordância com o valor visto na seção anterior em torno da qual há evidências de uma transição de fase; entretanto as mudanças de número de onda em função da pressão são bastante sutis e aquém da resolução ajustada pelas fendas do monocromador, portanto uma posterior investigação mais precisa do comportamento desse modo em torno do valor de pressão citado é sugerida.

O comportamento dos modos em função da pressão é ilustrado na Figura 48. Os modos puderam ser ajustados linearmente e os coeficientes de ajuste se encontram na Tabela 15.

5.2.3.3 Região espectral: 750 a 1175 cm^{-1}

Os espectros se encontram na Figura 49. 6 modos tiveram seu comportamentos estudados. Os modos 19 e 21, classificados como deformações da unidade CO_2^- , são os que mais perdem intensidade (relativa à inicial) com o aumento da pressão. Os modos apresentaram comportamentos lineares neste intervalo, conforme pode ser visto na Figura 50 e com coeficientes de ajuste dados na Tabela 16.

5.2.3.4 Região espectral: 1400 a 1800 cm^{-1}

Os espectros se encontram na Figura 51. As três bandas que foram classificadas em torno de 1400 cm^{-1} como vibrações do CO_2^- aqui se apresentam parcialmente superpostas e a banda em torno de 1500 cm^{-1} se encontra muito larga e pouco intensa de forma que somente o comportamento do modo 25 foi estudado. Não houve qualquer evento notável nessa região. O modo 25 comportou-se linearmente. A Figura 52 mostra a variação do

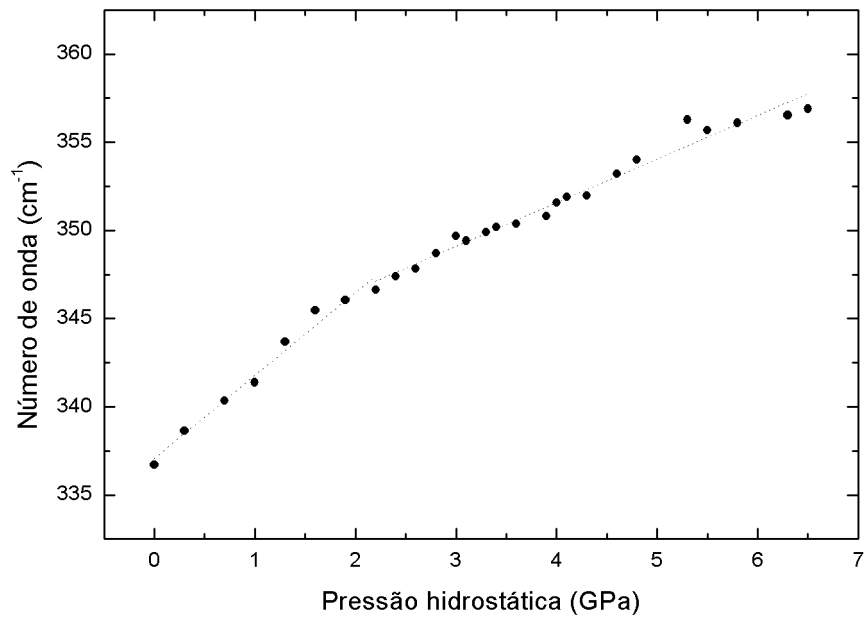


Figura 45: Número de onda do modos 14 (337 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.

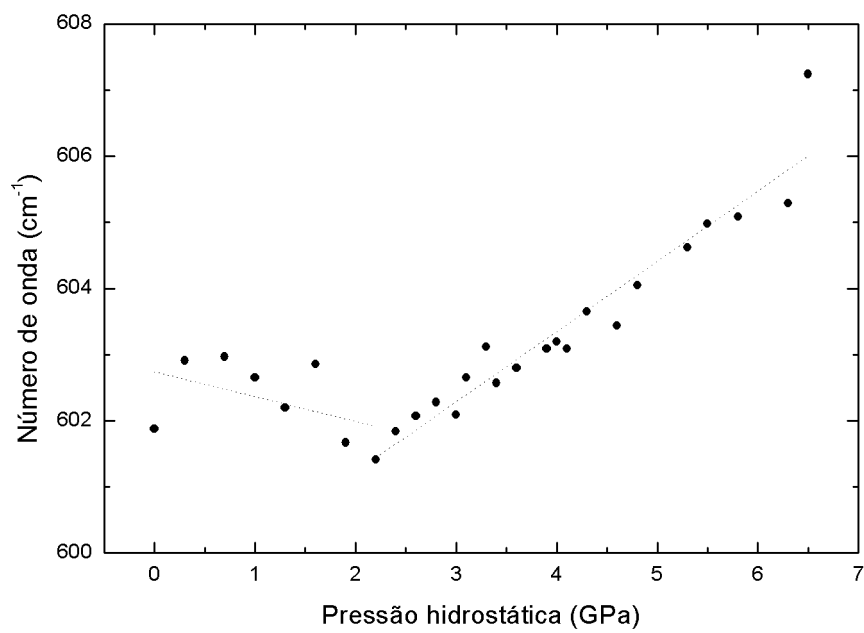


Figura 46: Número de onda do modos 17 (601 cm^{-1}) em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa.

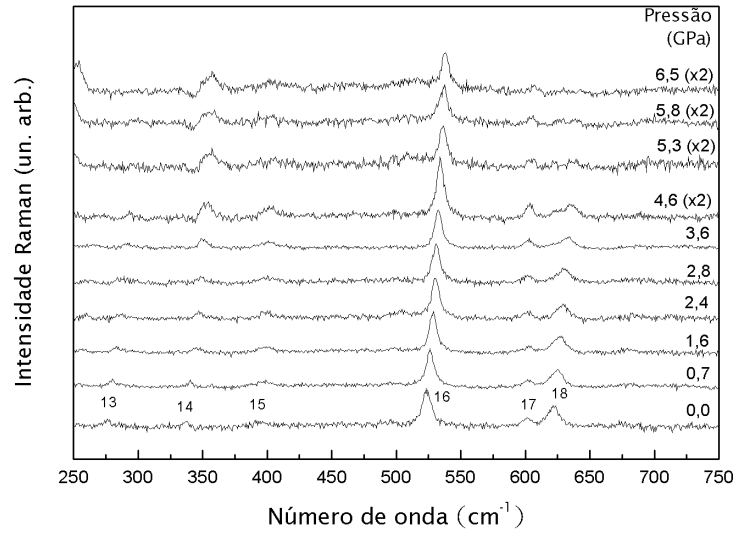


Figura 47: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: 275 a 750 cm^{-1}

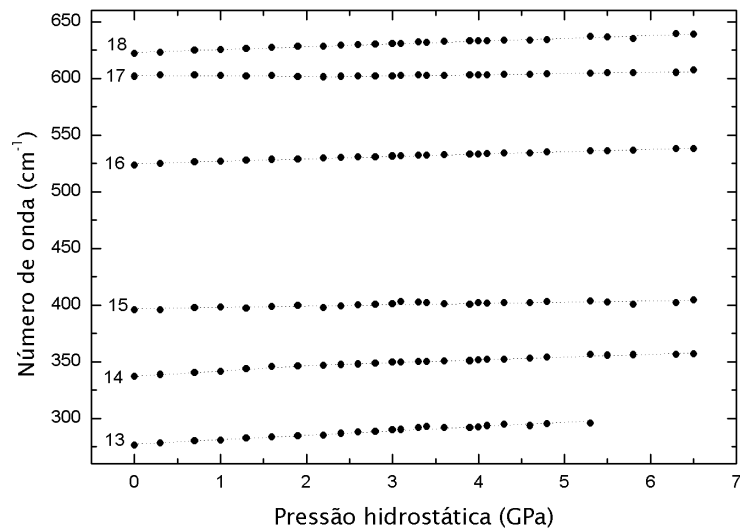


Figura 48: Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa, região espectral: 275 a 750 cm^{-1}

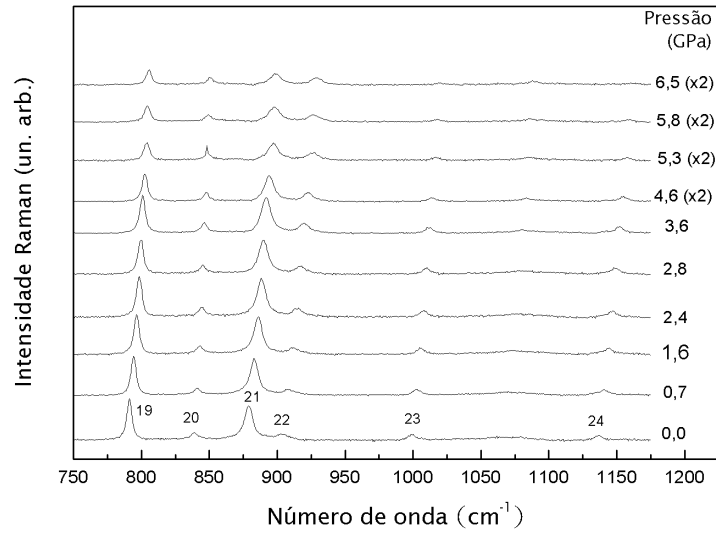


Figura 49: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: 750 a 1175 cm^{-1}

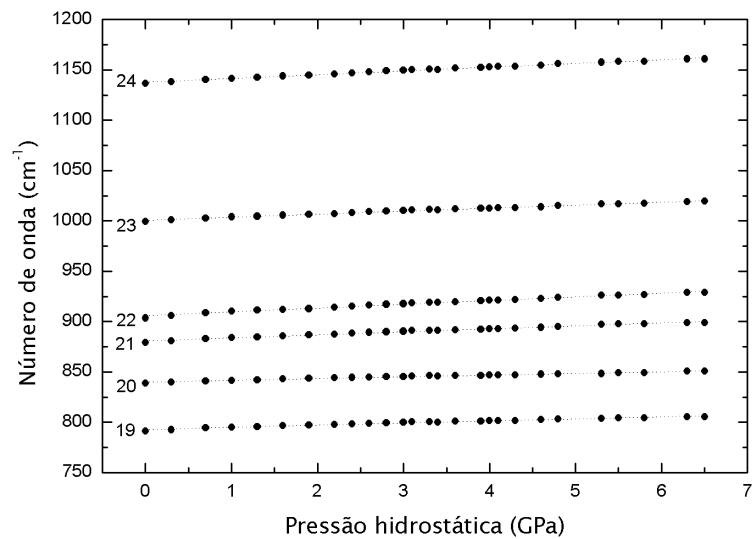


Figura 50: Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa, região espectral: 750 a 1175 cm^{-1}

Tabela 16: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 750 a 1800 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($\text{GPa}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
19	793,00	2,08
20	840,03	1,68
21	880,80	2,99
22	905,90	3,74
23	1000,71	2,98
24	1137,78	3,72
25	1712,09	5,74

Tabela 17: Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + (\partial\omega/\partial p) \times p$) para os modos da região espectral 3100 a 3400 cm^{-1}

Modo	ω_0 (cm^{-1})	$(\partial\omega/\partial p)$ ($\text{GPa}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
26	3265,70	-9,10
27	3305,17	-13,56
28	3312,17	-12,28

número de onda do modo em função da pressão e seu ajuste linear. Os coeficientes deste são apresentados na Tabela 16.

5.2.3.5 Região espectral: 3100 a 3400 cm^{-1}

Os espectros para esta região são apresentados na Figura 53. Assim como para baixas temperaturas aqui podemos ver que na última região estão presentes três bandas. Os modos desta região foram classificados como stretching das ligações $O-H$ das carboxilas. As bandas apresentam grande largura, com a de menor deslocamento Raman (3268 cm^{-1}) diminuindo de número de onda com o aumento de pressão mais lentamente que as outras, de forma que em 5,3 GPa as bandas se apresentam superpostas. Devido a isto as bandas só puderam ser identificadas individualmente até a pressão de 4,0 GPa. A Figura 54 apresenta a variação do número de onda dos modos com o aumento da pressão enquanto a Tabela 17 fornece os coeficiente dos ajustes lineares dos modos no referido intervalo de pressão.

5.2.4 Pressão hidrostática decrescente

Foram realizados 14 experimentos reduzindo-se a pressão de 6,5 GPa à pressão ambiente para verificar se as modificações ocorridas ao aumentar-se a pressão seriam re-

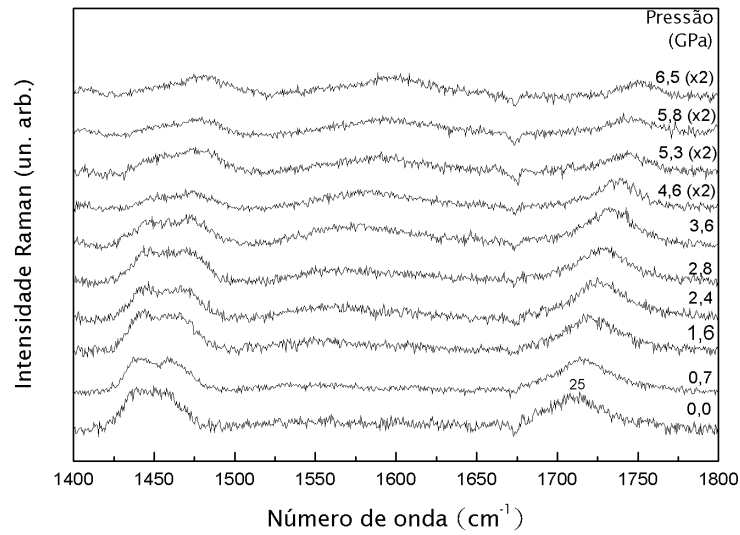


Figura 51: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: 1400 a 1800 cm^{-1}

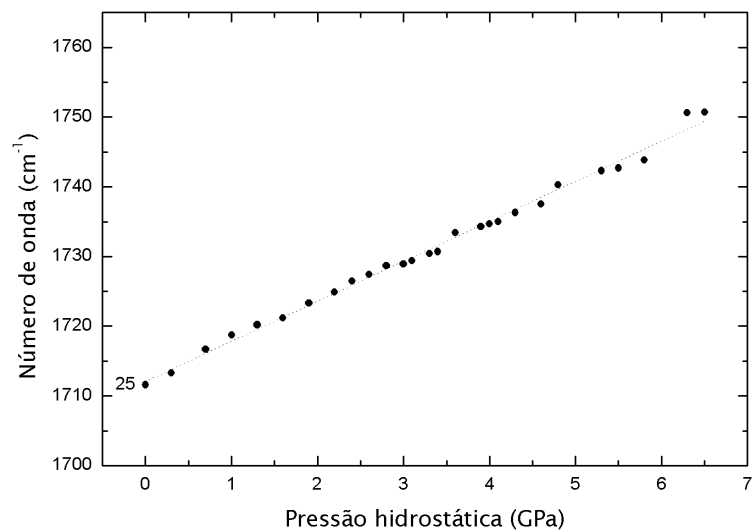


Figura 52: Número de onda do modo de número de onda 1712 cm^{-1} do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 6,5 GPa

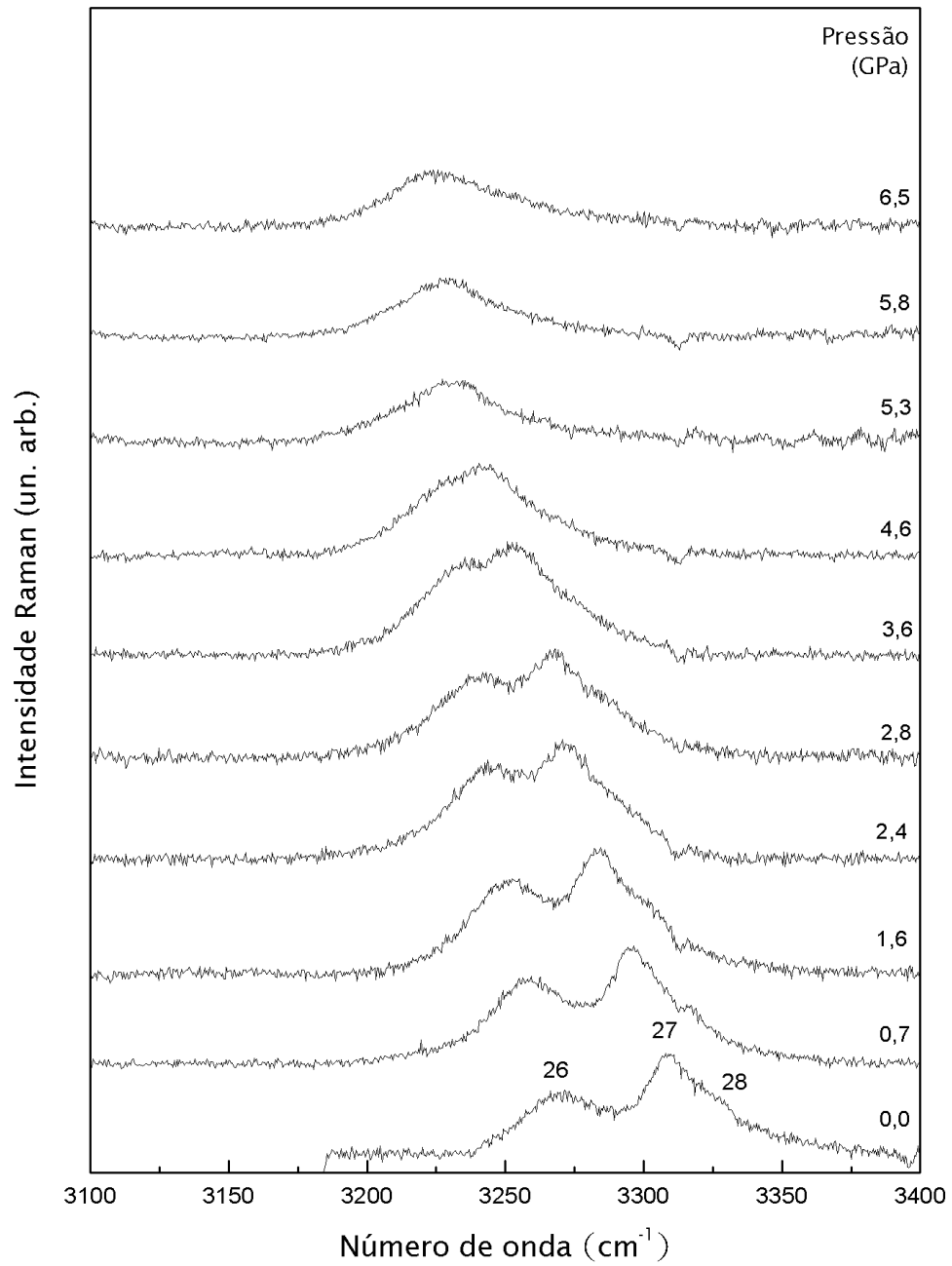


Figura 53: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa, região espectral: 3100 a 3400 cm^{-1}

versíveis. Assim como visto anteriormente para o aumento de pressão a região espectral 25–275 cm^{-1} concentrou os eventos apreciáveis. Os espectros para 9 valores diferentes de pressão são apresentados na Figura 55. A segunda transição de fase parece apresentar histerese, com os picos que desapareceram com o aumento de pressão em 6,3 GPa retornando somente por volta de 5,3 GPa.

Além dessa região espectral observou-se mudanças na região 3000–3400 cm^{-1} . A Figura 56 apresenta os espectros para 9 valores de pressão. Até a pressão de 3,7 GPa as bandas dessa região estão sobrepostas, parcialmente separadas em 2,7 GPa e para valores menores de pressão se apresentam da mesma forma que para a situação de aumento de pressão.

Pelos dados obtidos não há como se afirmar se há histerese para a primeira transição de fase embora se verifique que em 1,4 GPa o material já retornou a fase inicial. Os espectros para a pressão ambiente antes e após o aumento e consequente diminuição da pressão são apresentados na Figura 57, com a intensidade das bandas para o último multiplicada por 3.

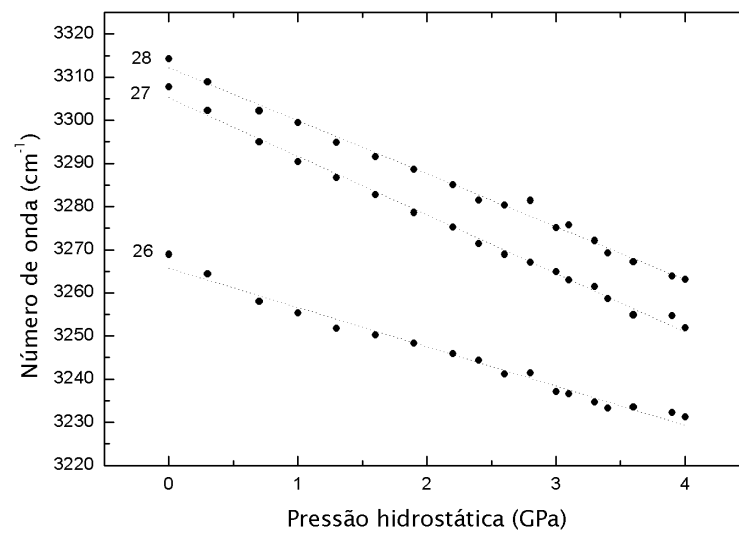


Figura 54: Número de onda dos modos do KHT em função da pressão hidrostática, intervalo de 0,0 a 4,0 GPa, região espectral: 3100 a 3400 cm^{-1}

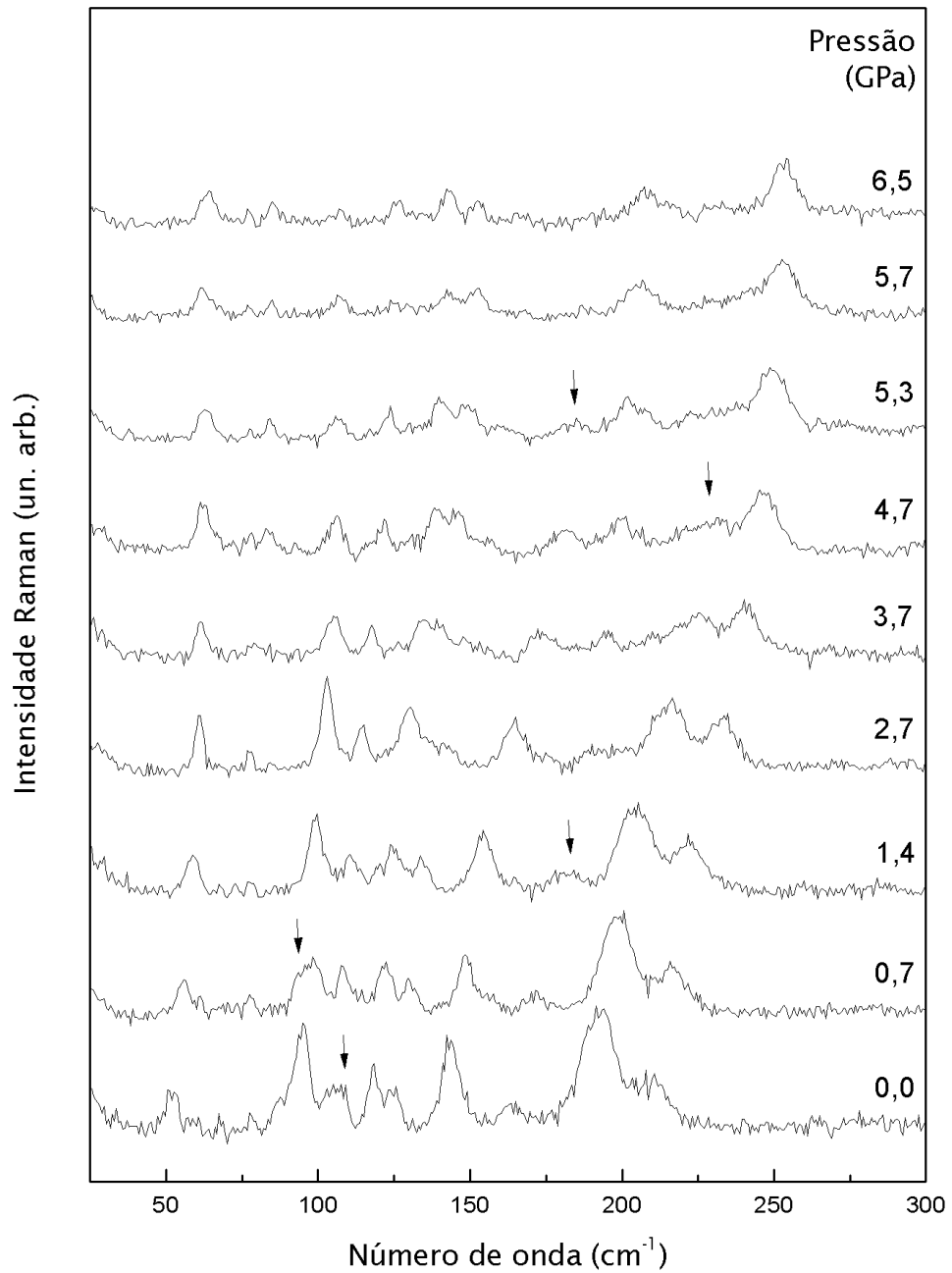


Figura 55: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa decrescente, região espectral: 25 a 275 cm⁻¹.

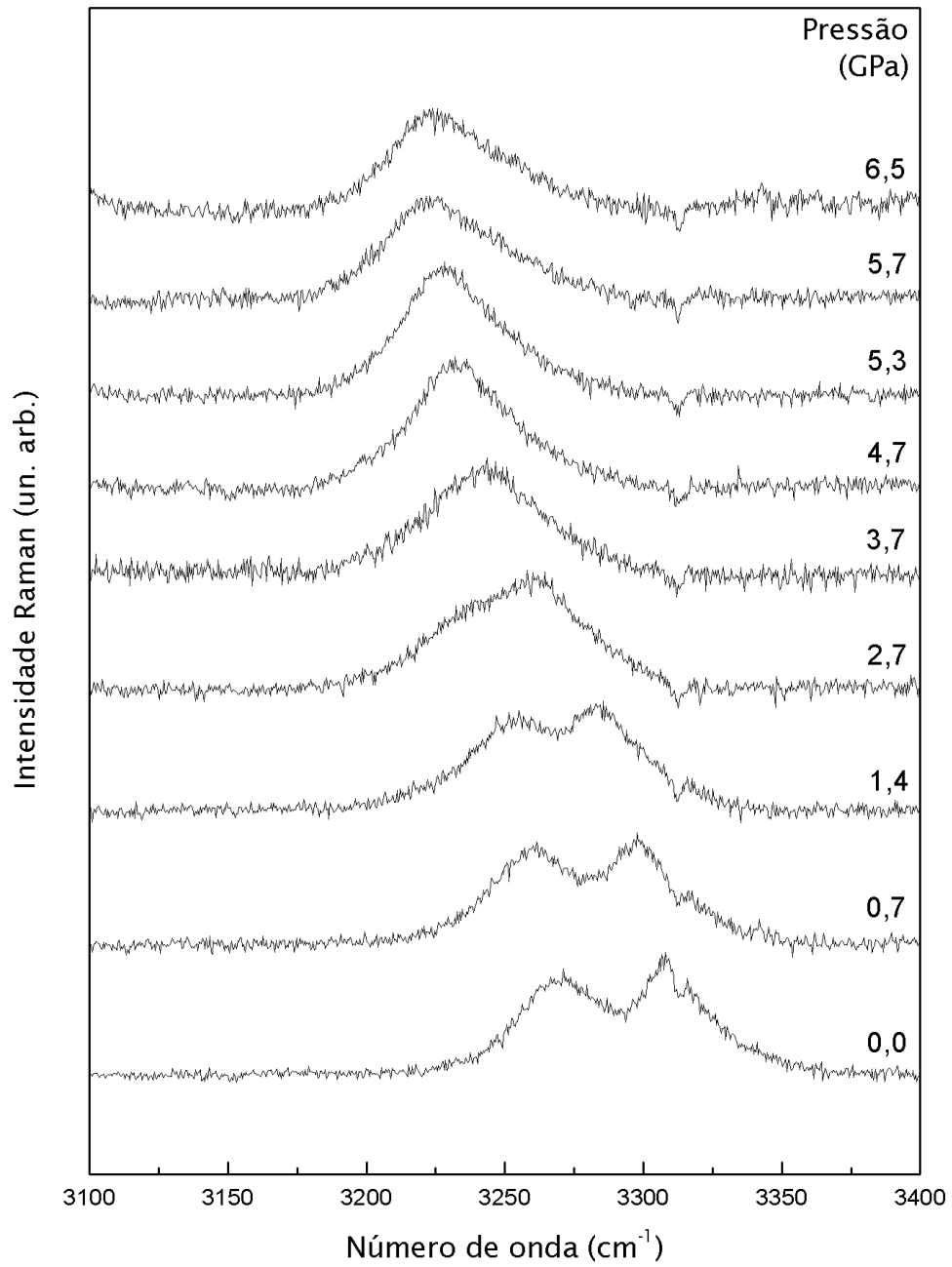


Figura 56: Espectro Raman não polarizado do KHT para o intervalo de pressão 0,0–6,5 GPa decrescente, região espectral: 3100 a 3400 cm^{-1} .

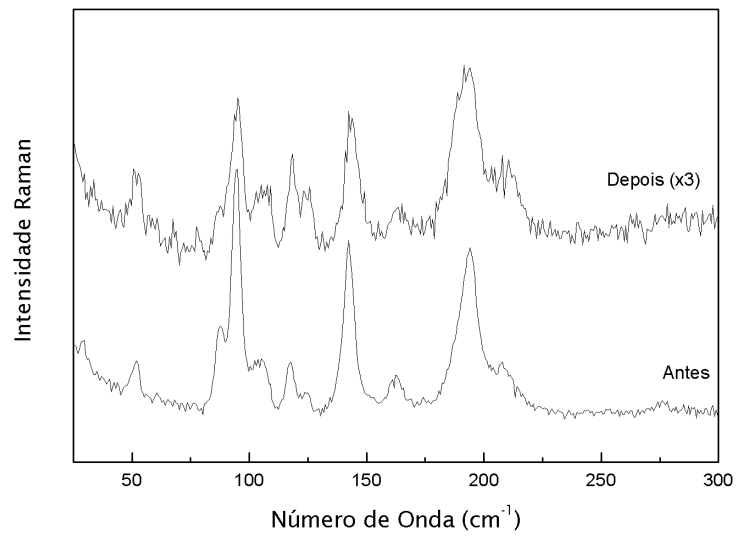


Figura 57: Comparação dos espectros Raman para o KHT à pressão ambiente, região espectral: 25 a 275 cm^{-1} .

CONCLUSÃO

Pelas medidas de análise térmica pode-se mostrar que o material se mostra termicamente estável para o intervalo de temperatura de 10 a 520 K. A partir desta temperatura o material começa a se decompor sem sofrer fusão, liberando gases no processo. Este resultado está em concordância com (FOCKE; LABUSCHAGNE; STRYDOM, 2000) e com (QUASIM et al., 2009b) embora este último tenha determinado a estrutura do KHT como pertencendo ao grupo espacial $P222$, tendo obtido os cristais por crescimento em gel. Um experimento de difração de raio-x de monocristal determinou a estrutura da amostra utilizada no presente trabalho como pertencente ao grupo espacial $P2_12_12_1$, como determinada por (KLAPÖTKE; WHITE, 1998) em condições ambientes e por (BUSCHMANN; LUGER, 1985) à temperatura de 100 K. Um estudo detalhado pela técnica de DSC não indicou qualquer indício de evento ocorrendo nas proximidades de 336 K conforme apontada por (ABDEL-KADER et al., 1995).

Os experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas confirmam o resultado obtido pela técnica de DSC, não havendo qualquer evidência de transição de fase, estrutural ou conformacional, não havendo o aparecimento ou desaparecimento de bandas no intervalo de temperatura de 10 a 300 K. Este resultado está de acordo com o obtido por (KORITSANSZKY; ZOBEL; LUGER, 2000), que determinaram a estrutura do KHT a 15 K como pertencente ao mesmo grupo espacial que à temperatura ambiente, também com 4 fórmulas por célula unitária. A pequena diferença nos parâmetros de rede sendo relacionada à baixa temperatura. Os modos apresentaram comportamentos lineares e os modos mais afetados pela variação de temperatura foram os modos relacionados às ligações $O - H$ das carboxilas, em cerca de 3300 cm^{-1} . Os modos de vibração do material aparenta possuir uma grande latência térmica para baixas temperaturas, com 30 minutos de tempo de relaxação com um aumento de 50 K sendo insuficientes para apresentar variação relevante nos modos como pôde ser visto pelos coeficientes de variação da frequência com a temperatura.

Por sua vez, os experimentos de espectroscopia Raman em alta temperatura mostraram não haver qualquer diferença relevante nos espectros Raman nas vizinhanças de 336 K, assim como para toda a faixa estudada (293 a 520 K). O comportamento dos modos foi

também linear e novamente os modos relacionados às pontes de hidrogênio, próximos de 3300 cm^{-1} foram os que mais foram afetados pelo aumento da temperatura.

Concluimos portanto, pelos resultados de experimentos com temperatura, que o KHT apresenta uma estrutura termicamente estável.

Os estudos de pressão forneceram indícios de duas transições de fase sofridas pelo material, a primeira ocorrendo a cerca de 2,4 GPa e a segunda em torno de 6,3 GPa. Aparecimento e desaparecimento de picos e mudanças de comportamento dos modos suportam a afirmação. Os modos relacionados às unidades CO_2^- e à ligação $O - H$ da carboxila apresentaram mudanças em seus comportamentos e portanto devem estar diretamente relacionados às mudanças na estrutura cristalina com o aumento de pressão. Uma vez que a carboxilas está nas pontas das moléculas e estabilizam a estrutura cristalina por pontes de hidrogênio qualquer alteração na estrutura deve ter influência nos modos relacionados às ligações nelas presentes. Por fim, as transições mostraram-se reversíveis, aparentando haver histerese para a de mais alta pressão. Um estudo de Raman polarizado é sugerido para um maior detalhamento da dinâmica do material.

Referências

- ABDEL-KADER, M. M. et al. Eletrical and thermal evidence for a phase-transition in potassium hydrogen tartrate. *Philosophical Magazine Part B*, v. 72, p. 91–99, 1995.
- BHATTACHARJEE, R. et al. Laser raman and infrared spectra of rochelle salt crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 19, p. 51–58, 1988.
- BUSCH, G. Early history of ferroelectricity. *Ferroelectrics*, v. 74, p. 267–284, 1987.
- BUSCHMANN, J.; LUGER, P. Structure of potassium hydrogen (+)-tartrate at 100k, $k^+c_4h_5o_6^-$. *Acta Cryst.*, C41, p. 206–208, 1985.
- COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press, 1990.
- DEREWENDA, Z. S. On wine, chirality and crystallography. *Acta Cryst.*, A64, p. 246–258, 2008.
- DUNSTAN, D. J. Experimental techniques in the diamond anvil cell. In: *High Pressure Molecular Science*. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- FOCKE, W. W.; LABUSCHAGNE, F. J. W.; STRYDOM, C. A. Strong base catalyzed intumescent flame retardants. *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, p. 617–618, 2000.
- FORMAN, R. A. et al. Pressure measurement made by utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, v. 176, p. 284–286, 1972.
- GABBOTT, P. et al. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. [S.l.]: Blackwell Publishing, 2008.
- GLOCKLER, G. The raman effect. *Reviews of Modern Physics*, v. 15, p. 111–173, 1943.
- JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, v. 55, p. 65–108, 1983.
- KLAPÖTKE, T. M.; WHITE, P. S. The structure of potassium hydrogentartrate : A combined x-ray, semiempirical, and ab initio study. *Heteroatom Chemistry*, v. 9, p. 307–310, 1998.
- KOLANDAIVEL, P.; SELVASEKARAPANDIAN, S. Ft-ir and raman spectra of ammonium hydrogen tartrate and potassium hydrogen tartrate crystals. *Crys. Res. Technol.*, v. 5, p. 665–670, 1993.

KORITSANSZKY, T.; ZOBEL, D.; LUGER, P. Topological analysis of experimental electron densities. 3. potassium hydrogen(+)-tartrate at 15 k. *J. Phys. Chem. A*, v. 104, p. 1549–1556, 2000.

KURZ, P. F. Some chemical reactions in silica gels : Iii. formatin of potassium acid tartarate crystals. *Ohio Journal of Science*, v. 69, p. 296–304, 1969.

LANDSHERG, G. S.; MANDELSTAM, L. I. New phenomenon in scattering of light (preliminary report). *Journal of the Russian Physico-Chemical Society, Physics Section*, v. 60, p. 335, 1928.

PADMANABHAN, V. M. Raman spectra of sodium and potassium tartrates. *Proceedings Mathematical Sciences*, v. 28, p. 485–493, 1948.

QUASIM, I. et al. Optical and electrical characteristics of pure and doped potassium hydrogen tartrate single crystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 42, p. 1–5, 2009.

QUASIM, I. et al. Characterization of pure and doped potassium hydrogen tartrate single crystals grown in silica gel. *Crys. Res. Technol.*, v. 44, p. 539–547, 2009.

RAMAN, C. V. A new radiation. *Indian J. Phys.*, v. 2, p. 387–398, 1928.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, p. 502–502, 1928.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, p. 253–290, 1981.

SALAH, M. B. et al. Single crystal raman scattering, powder infrared spectroscopy and thermal properties of rubidium hydrogen tartrate. *phys. stat. sol. (b)*, v. 220, p. 1025–1032, 2000.

SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, v. 11, p. 873–875, 1923.

SOUSA, P.; LOPES, A. M. C. Solubilities of potassium hydrogen tartrate and potassium chloride in water + ethanol mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 46, p. 1362–1364, 2001.

STRUTT, J. W. On the light from the sky, its polarization and colour. *Philos. Mag*, v. 41, p. 107–120, 274–279, 1871.

TOBIN, M. C. *Laser Raman Spectroscopy*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1971.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)