UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ANDRÉ DINIZ ROSA DA SILVA

Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro

São Carlos 2013

ANDRÉ DINIZ ROSA DA SILVA

Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento,

Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Antonio Carlos Hernandes

Versão Revisada

São Carlos

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

3586p	Silva, André Diniz Rosa da Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro / André Diniz Rosa da Silva; orientador Antônio Carlos Hernandes. São Carlos, 2013.
	Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Faulo, 2013.
	1. Vidros boratos. 2. Metais de transição. 3. Vidros coloridos. I. Título.

Folha de aprovação

Verso folha de aprovação

Dedico este trabalho

aos meus pais, João e Sônia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes que, além da confiança no trabalho desenvolvido, mostrou-me o quanto seria importante e enriquecedora essa nova etapa em minha vida.

Aos técnicos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC)¹, pelo incentivo e pela disponibilidade de ajuda, especialmente a Geraldo, Cássio, Manoel e Luis.

À secretária do grupo CCMC, Érica Signini, pelo empenho na resolutividade das situações.

Às colegas, Juliana e Sabrina, pelo auxílio na produção e caracterização dos vidros.

Agradeço a oportunidade de ter novos amigos que levarei para a vida toda. Ao Alan, pelas longas conversas em nossas idas e vindas para São Carlos; ao Sérgio, por me incentivar a ser novamente um universitário; ao Thiago e ao Carlos, pela paciência e por todas as sugestões dadas no decorrer desse trabalho, possibilitando o compartilhar do muito que sabem.

A todos os integrantes do CCMC que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

A todos os meus alunos e colegas de trabalho que me acompanharam e apoiaram nessa etapa. Aos meus alunos, digo o seguinte: "O impossível é algo que nunca foi visto".

De modo especial, ao Centro Paula Souza, por conceder meu afastamento e a Capes pelo incentivo financeiro.

Ao Prof.Dr. Eduardo Bellini, por disponibilizar o laboratório para as medidas de microdureza Vickers no departamento de Engenharia de Materiais.

Aos meus pais, por me apoiarem e me incentivarem, peço desculpas pelas ausências durante esse período. Eles sempre me mostraram o quanto sou importante nessa vida e o quanto podemos fazer diferente em todos os momentos. E meu pai que sempre disse: "você tem que ser, pelo menos, melhor que eu". Difícil essa façanha, mas, isto está gravado em minha mente.

Aos meus irmãos, que ao longo dos anos, servem-me de exemplo e mostram sempre serem grandes amigos e companheiros. Sou fã de vocês! À minha esposa, Maria Amélia, que me dando uma nova família, presenciou a construção deste trabalho, sendo um grande incentivo para a sua conclusão.

RESUMO

DINIZ, A. R.S. **Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro**. 2013. 96p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Vidros são materiais atraentes do ponto de vista científico e tecnológico, em especial porque algumas composições químicas permitem a fabricação em larga escala e/ou podem apresentar propriedades físico-químicas que os tornam candidatos promissores para aplicações como meio ativo para lasers, filtros ópticos, fibras ópticas, blindagens mecânicas ou como objeto de decoração ou utensílios domésticos ou como elemento para a construção civil, entre outras. Um dos desafios em preparar novas composições de materiais vítreos é garantir que não apareça o fenômeno da devitrificação. Este trabalho foi realizado com o objetivo de preparar e caracterizar uma nova matriz multicomponente, a base de óxido de boro, livre do fenômeno de cristalização. A matriz [50B₂O₃- 15ZnO - 10PbO - $8MqO - 6K_2O - 2Al_2O_3 - 2Nb_2O_5 - 5Si_2O - 2Na_2O$ wt pura e dopada com 0,1%mol de íons de metais de transição (MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂), foram preparadas em forno elétrico de atmosfera aberta usando cadinho de platina e caracterizadas usando as técnicas de: difração de raios X, análise térmica, densidade, pelo princípio de Arquimedes, microdureza Vickers, colorimetria, absorção óptica no intervalo ultravioleta-vísivel (UV-Vis) e transmissão óptica na região do infravermelho (FTIR). Resultados de difração de raios X confirmaram o caráter não cristalino das amostras vítreas. A adição de dopantes levou a mudança no número de coordenação na rede borato. Resultados de absorção óptica evidenciaram que a nova matriz desenvolvida com a adição de íons de metais de transição absorvem na região do visível e infravermelho próxima. Esses vidros tem potencial de aplicação na indústria de produtos decorativos e como filtros ópticos.

Palavras chaves: Vidros boratos. Metais de transição. Vidros coloridos.

ABSTRACT

DINIZ, A.R.S. **Preparation and characterization of a new system base multicomponent glasses boron oxide.** 2013. 96p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Glasses are attractive materials on a scientific and technologic point of view especially because some of their chemical compositions can provide a large scale production and/or may present physicochemical properties that them become promising candidates for applications as laser active environments, optical filters, optical fibers, mechanical shielding, adornment, domestic tools or construction stuff, among others. One of the challenges in preparing new compositions of glassy materials is to ensure that does not appear the phenomenon of devitrification. This work was carried out in order to prepare and characterize a new multicomponent glassy matrix, the basis of boron oxide, free from crystallization phenomenon. Pure glassy samples of [50B₂O₃- 15ZnO - 10PbO - 8MgO - $6K_2O - 2AI_2O_3 - 2Nb_2O_5 - 5Si_2O - 2Na_2O\%$ wt] and 0.1 % mol of transition metal ions (MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂) doped were prepared in open atmosphere electric furnace using platinum crucible and characterized using x-ray diffraction, thermal analysis, density evaluation from Archimedes principle, Vickers microhardness measurements, colorimetry, UV-VIS optical absorption and IR optical transmission. X-ray diffraction results confirmed non-crystalline character of the vitreous samples. Dopants addition led to changing on the coordination number of the borate network. Optical absorption results showed that the new glassy matrix developed with addition of transition metal ions absorb in the visible and near infrared range. These glasses may have potential applications in decorative products and as optical filters.

Keywords: Borate glass. Transition metal. Colored glasses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A) Representação bidimensional do arranjo de uma estrutura cristalina; B)Representação	
de uma estrutura amorfa ⁷ 2	27
Figura 2 – Variação do volume específico com a temperatura e definição de transição vítrea2	<u>29</u>
Figura 3 – Representação das estruturas dos vidros boratos e suas mudanças no número de	
coordenação onde O ⁻ representa oxigênios não ligantes ¹⁹	31
Figura 4 – Unidades básicas estruturais que ocorrem na rede de Boro e Oxigênio. (a) grupo boroxol,	,
B ₃ O ₆ ; (b) grupo triborato, B ₃ O ₇ ; (c) grupo ditriborato, B ₃ O ₈ ; (d) grupo metaborato, B ₃ O ₉ ; (e) grupo	
diborato, B_4O_9 ; (f) grupo pentaborato, B_5O_{10} ; (g) grupo dipentaborato, B_5O_{11} ; (h) grupo	
tripentaborato, B ₅ O ₁₂ ²⁰	31
Figura 5 – Esquema da possível incorporação estrutural de Na ₂ O no vidro B ₂ O ₃ , onde em a)	
representa a formação de oxigênios não ponteante e em b) formação de BO4 e fortalecimento da	
rede ¹⁶	31
Figura 6 - Campo octaédrico e tetraédrico e seus níveis de energia. ⁹	36
Figura 7 – Curva termogravimétrica do composto óxido B_2O_3 , conforme relatado por Feitosa ⁴ 4	14
Figura 8- Fluxograma do processo experimental de preparação das amostras vítreas4	15
Figura 9 – Molde e anel de aço inoxidável utilizado para moldar os vidros4	17
Figura 10 – Amostras dopadas: 1 dopada com MnO ₂ , 2 dopada com Fe ₂ O ₃ , 3 dopada com CoO, 4	
dopada com NiO, 5 dopada com CuO e 6 dopada com CdCl ₂ 4	17
Figura 11 – Matriz vítrea (BZP) cortada e polida4	18
Figura 12 – Amostras cortadas e polidas dopadas com MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CoO, NiO, CuO e CdCl ₂ 4	19
Figura 14 – Sistema de coordenadas colorimétricas referente ao CIELAB ³⁸	53
Figura 15 – Curva de reflectância de um objeto definido como branco	53
Figura 16 – Indentador Vickers – retirado da ASTM International ³⁹	55
Figura 17 –Densidade das amostras de vidro BZP e BZP+MT, preparadas em forno de atmosfera	
aberta	52
Figura 18 - Curvas de DSC de todas amostras dos vidros BZP e BZP+MT	53
Figura 19 – Gráfico representando a Transição vítrea (T_g) vs. Dopante dos vidros BZP e BZP+MT6	53
Figura 20 - Difratograma de raio X da amostra de vidro BZP6	54
Figura 21 – Gráfico representando as coordenadas colorimétricas das amostras.)6
Figura 22 – Curva de distribuição de reflectância difusa para as amostras de vidros BZP e BZP+M1. 6	57
Figura 23 – Coeficiente de absorção óptica do vidro BZP6	28 20
Figura 24 – Espectro de transmitância do vidro BZP	59 70
Figura 25 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Min, medido a temperatura ambiente	/0
Figura 26 - Coeficiente de absorção optica dos vidros BZP e Fe.	/1
Figura 27 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Co	/2
Figura 28 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Ni.	/3
Figura 29 – Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Cu	/4
Figura 30 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Cd	/5
Figura 31 - Distância de uma identação a outra com permitida na dureza Vickers. ³⁷	/6
Figura 32 – Microdureza Vickers dos vidros	11
Figura 33 – Espectros de absorção no IR de todos os vidros BZP, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Cd	18
Figura 34 - Deconvolução do espectro de intravermelho para amostra BZP.	19
Figura 35 – Areas porcentuais de formação na rede do vidro borato. Com R^2 ≈ 0,9998	34

LISTA DE TABELAS

35
42
44
46
61
65
79
80
81
81
82
83
83

Capítulo I	23
1 Introdução	23
1.2 Objetivos	24
Capítulo II	27
2 Vidros	27
2.1 Formação do vidro	28
2.2 Vidros Boratos	30
2.3 Estado da arte em vidros boratos	32
2.2.1 Definição de cor	34
2.2.2 Teoria do Campo Ligante e os Metais de Transição	34
Capítulo III	41
3 Materiais e Métodos	41
3.1 Produtos químicos utilizados	41
3.2 A matriz Vítrea	41
3.3 Preparação da Matriz	43
3.4 Preparação das amostras dopadas	46
3.5 Corte e polimento	48
3.6 Técnicas usadas na Caracterização	49
3.6.1 Medidas de densidade pelo princípio de Arquimedes	49
3.6.2 Análise térmica	50
3.6.3 Difratometria de Raios X	51
3.6.4 Colorimetria	51
3.6.5 Absorção óptica	54
3.6.7 Microdureza Vickers	55
3.6.8 Espectroscopia de absorção no infravermelho	56
Capítulo IV	60
4 Resultados e discussões	60
4.1 Aspectos visuais das amostras	60
4.2 Densidade dos vidros preparados	60
4.3. Análise térmica	62
4.4 Difratometria de Raios X	64
4.5 Colorimetria	64
4.6 Absorção óptica	68

SUMÁRIO

4.6.1 Vidro BZP		
4.6.2 Vidro dopado com Manganês (Mn)69		
4.6.3 Vidro dopado com Ferro (Fe)70		
4.6.4 Vidro dopado com Cobalto ⁹ 71		
4.6.5 Vidro dopado com Níquel (Ni)72		
4.6.6 Vidro dopado com Cobre (Cu)73		
4.6.7 Vidro dopado com Cádmio (Cd)74		
4.7 Microdureza Vickers75		
4.8. Espectroscopia de absorção no infravermelho - FTIR		
4.8.1 Vidro BZP79		
4.8.2 Vidro dopado com Manganês (Mn)80		
4.8.3 Vidro dopado com Ferro (Fe)80		
4.8.4 Vidro dopado com Cobalto (Co)81		
4.8.5 Vidro dopado com Níquel (Ni)82		
4.8.6 Vidro dopado com Cobre (Cu)82		
4.8.7 Vidro dopado com Cádmio (Cd)83		
Capítulo V		
5 Conclusão87		
Capítulo VI91		
6 Trabalhos Futuros		
REFERÊNCIAS9		

Capítulo I - Introdução

Capítulo I

1 Introdução

Materiais não cristalinos são os que não possuem ordem de longo alcance². Para materiais sólidos, ordem local ou de curto alcance está próximo a 0,5 *n*m, ordem de médio alcance 0,5 – 1,5 *n*m e ordem de longo alcance (>1,5 *n*m). Materiais não cristalinos podem apresentar ordem de médio alcance. Entre esses materiais destacam-se os vidros, que se diferenciam por apresentar o que é chamado de região de transição vítrea^{3, 4}. Os vidros são resultantes do rápido resfriamento de certos fundidos, em que a velocidade de diminuição da temperatura reduz a mobilidade de seus constituintes, impedindo a cristalização (formação de ordem de longo alcance). A possibilidade de produção em larga escala e a diversidade de propriedades que se pode obter com diferentes composições, como ópticas, elétricas, químicas e outras, tornam os vidros atraentes do ponto de vista científico e tecnológico. Vidros são usados em várias aplicações, sejam elas no dia-a-dia, como objetos de decoração e utensílios domésticos ou em áreas mais restritas, como filtros ópticos, materiais luminescentes, fibras ópticas, bloqueadores de radiação, vidros de segurança e meio ativo em lasers⁴⁻⁸.

As propriedades físico-químicas apresentadas por um vidro estão diretamente relacionadas com os constituintes de sua matriz vítrea e da adição de dopantes⁹. Além disso, algumas das aplicações requerem uma combinação de diversas características, como transparência, estabilidade química e estabilidade frente a devitrificação. Nesses casos o mais adequado é produzir uma matriz vítrea multicomponente. Assim, os objetivos deste trabalho foram produzir uma nova matriz vítrea multicomponente com altos índices de dureza, transparente em ampla faixa do espectro eletromagnético e quimicamente estável. Também foi importante estudar as alterações de suas propriedades mecânicas e ópticas sob adição de diferentes dopantes. A alta transparência em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, como a região do visível, é extremamente importante para a aplicação de vidros em muitos dispositivos ópticos, pois, grande parte deles atua por transmissão da luz.

A matriz proposta é composta por nove óxidos, tendo como agente formador o $B_2O_3^{3,}$ ¹⁰. O MgO e o Nb₂O₅ foi inserido com intuito de aumentar o índice de refração¹¹⁻¹³. O PbO foi usado devido a sua característica de melhorar a resistência contra a devitrificação e

aumentar a estabilidade química. O ZnO foi adicionado para contribuia também na estabilidade química¹⁴. Os óxidos K₂O e Na₂O auxiliam na diminuição na viscosidade, alteram o coeficiente de expansão térmica e, também, diminuem a T_g (transição vítrea)^{15, 16}. Os óxido SiO₂ e Al₂O₃ melhoram a estabilidade química do vidro¹⁴. Tendo em consideração essas características gerais e a experiência do grupo de pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais e Materiais Cerâmicos (CCMC), uma nova matriz B₂O₃– ZnO – PbO – MgO – K₂O – Al₂O₃ – Nb₂O₅ – Si₂O – Na₂O, que será abreviado ao longo do texto como BZP pelas maiores quantidades percentual em massa, de boro, zinco e chumbo foi desenvolvida. Essa matriz tem as seguintes características: aparente não absorção de água, elevada dureza Vickers, alta transparência na região do visível e não cristaliza. Quando dopado com íons de metais de transição (MT) apresenta características que tem potencial para aplicação como filtro óptico.

1.2 Objetivos

A elaboração e a preparação de uma nova composição química de uma matriz vítrea multicomponente, sua dopagem com íons de metais de transições e o estudo de suas propriedades físicas foram os objetivos desse trabalho. Visou-se obter uma matriz de fácil produção e que não apresentasse o fenômeno de cristalização.

Capítulo II - Vidros

Capítulo II

2 Vidros

É importante lembrar que a palavra estrutura vem do latim *structura*, derivada do verbo *struere*, construir, e ela significa organização das partes ou dos elementos que formam um todo¹⁷. A diferença de estrutura de um sólido amorfo e um sólido cristalino é descrito da seguinte forma: "Um sólido é caracterizado como amorfo se a estrutura tem ausência de ordem de longo alcance (figura 1b), enquanto que o sólido cristalino é obtido a partir da repetição (periodicidade), em todas as dimensões, de uma estrutura primitiva (célula unitária), que lhe garante ordem de longo alcance (figura 1a)^{*n*7}. Através de medidas de difração de raios X, como ferramenta de análise estrutural, pode-se perceber a diferença dos materiais. Para o vidro, não aparecem picos provenientes de um padrão de difração, porém, nos materias cristalinos, existe essa informação (picos de Bragg – estreitos no padrão de DRX)⁴.



Figura 1 - A) Representação bidimensional do arranjo de uma estrutura cristalina; B)Representação de uma estrutura amorfa⁷

Muitos autores definem vidros de forma que se completam, porém, a definição adotada pelo grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) é a de Shelby: "Vidro é um sólido não cristalino com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea". Quando Shelby diz a respeito da periodicidade do vidro, está relacionando a formação da rede como em materiais amorfos. "Qualquer material inorgânico, orgânico, ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro."³

Um dos métodos utilizados para a produção de vidros é a fusão de materiais, seguida de rápido resfriamento em moldes. A taxa rápida de resfriamento previne a cristalização mantendo uma estrutura não cristalina do sólido e dando origem ao vidro⁶. Esse método (fusão/resfriamento) foi o utilizado para produção dos vidros desse trabalho.

2.1 Formação do vidro

Os vidros são formados ao se evitar a cristalização do material durante o resfriamento de seu fundido, seguido de tratamento térmico (recozimento) para aliviar tensões. Para isso, as taxas de resfriamento envolvidas devem ser altas o suficiente para evitar a nucleação e crescimento de cristais. A redução da mobilidade atômica do líquido, originária do resfriamento rápido, evita a organização de longo alcance (formação de uma cela unitária), dando origem a uma matriz não cristalina ⁷. O êxito da operação pode ser acompanhado pela menor variação do volume específico do material em uma transição vítrea do que em sua cristalização, como mostrado na Figura 2¹⁰. Se a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura T_f (denominada temperatura de fusão), ocorrendo então a diminuição do volume do material denominada como transição líquido/cristal. Ao se formar um vidro, o resfriamento rápido leva a um *estado vítreo* definindo então uma temperatura de transição vítrea (T_g), que ocorre com o aumento contínuo da viscosidade. Abaixo da T_g, a possibilidade de rearranjo atômico e as características fluidas são perdidas, prevalecendo as de um sólido não cristalino².

De acordo com alguns trabalhos^{10,11}, a taxa de resfriamento e a viscosidade do vidro é um fator importante para alterar a T_g do vidro. Se o resfriamento for rápido, a T_g se desloca para uma temperatura maior, porém, se o resfriamento for lento, mas ainda suficientemente rápido para evitar a cristalização do material, a T_g se desloca para uma temperatura menor. Deve então ser considerado que a temperatura de transição vítrea (T_g), não é somente uma temperatura única e sim uma faixa de temperaturas que depende da taxa de resfriamento¹⁸. Os fatores que ocasionam um processo de cristalização do material são a composição química do vidro, as condições térmicas, como a taxa de aquecimento e o tempo e temperatura de tratamento térmico.



Figura 2 – Variação do volume específico com a temperatura e definição de transição vítrea

A formação dos vidros pode ser discutida não somente através da transição vítrea ou da ausência de periodicidade a longo alcance, mas, pode ser avaliada de acordo com sua estrutura e dividida em duas classes: considerações estruturais e a teoria cinética⁵.

Dentre várias teorias de formação de vidros, destaca-se a teoria estrutural de Zachariasen por se tratar da formação de vidros de óxidos, sendo uma confirmação das ideias de Goldshimidt¹⁶, aceitas e descritas de acordo com as seguintes regras:

1. Cada ânion é ligado a apenas dois cátions;

2. O número de ânions vizinhos a um cátion deve ser pequeno (3 ou 4);

3. Os poliedros aniônicos compartilham vértices, mas não arestas ou faces;

4. Pelo menos três vértices do poliedro devem ser compartilhados.

As regras onde é falado dos vértices e ânions que fazem compartilhamentos são satisfeitas para óxidos do tipo A₂O₃ quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO₂ e A₂O₅ quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO₃ e A₂O₇, onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Zachariasen propõe a existência i) dos óxidos que são agentes formadores de rede vítrea, que possuem habilidade de formar vidro, ii) agentes modificadores que tem como algumas funções a de abaixar a temperatura de fusão e diminuir a viscosidade e iii) agentes intermediários que

podem exercer o papel de formador e/ou modificador, de acordo com a massa utilizada na composição². O óxido B₂O₃ é um agente formador de vidro que se enquadra nas regras de Zachariasen.

2.2 Vidros Boratos

O B₂O₃ é muito estudado, podendo ser obtido na fase vítrea ou também na fase cristalina. Ele sendo um formador de rede, é utilizado na produção de vidros com elevada transparência, baixa densidade, baixo ponto de fusão e são resistentes à corrosão, podendo ser usados na fabricação de aparatos de laboratório⁷. No entanto, o vidro de B₂O₃, puro, absorve muita água (higroscópio) quando exposto à umidade, sugerindo adição de outros componentes para tornar o vidro final adequado a usos em ambientes abertos¹⁵.

Os constituintes estruturais do B_2O_3 são o anel boroxol, como visto na Figura 3 e suas combinações triangulares. Essas estruturas mostram que os átomos de boro estão ligados a três oxigênios formando a unidade estrutural $(BO_3)^{-3}$, apresentando coordenação igual a 3⁶. A chamada anomalia do boro, característica importante estudada nesse material, ocorre quando adicionados agentes modificadores, alterando sua estrutura como a mudança do número de coordenação.

De acordo com alguns trabalhos como o de Rojas^{6, 7, 16}, os oxigênios não ligantes (NBO's) presente em unidades estruturais provocam uma diminuição na conectividade do sistema, ocasionando um aumento e depois uma diminuição da T_g e diminuição do coeficiente de expansão térmico do vidro. Essa alteração dá-se pela concentração de óxidos modificadores.

Da Figura 4, pode ser observado algumas estruturas formadas a partir dos grupos $(BO_3)^{-3}e$ $(BO_4)^{-5}$ que são denominadas unidades superestruturais⁶.

A adição de óxidos modificadores, como Na₂O, faz com que unidades de triângulos (BO₃)⁻³ convertam-se para unidades tetraédricas (BO₄)⁻⁵, originando oxigênios não ligantes *non-bridgings oxygens* (NBO). Para o triângulo BO₃, os oxigênios estão todos ligados sendo assim, há uma carga negativa para cada oxigênio satisfazendo as três cargas positivas do íon boro¹⁹. Quando ocorre a conversão de unidades de triângulos (BO₃)⁻³ para unidades tetraédricas (BO₄)⁻⁵, é gerada uma carga negativa do grupo [BO₄]⁻, restando então uma carga

disponível para uma ligação com outros íons positivos. Na Figura 3, pode ser observada a mudança na estrutura, na coordenação e a formação dos NBOs nos vidros boratos.



Figura 3 – Representação das estruturas dos vidros boratos e suas mudanças no número de coordenação onde O⁻representa oxigênios não ligantes ¹⁹



Figura 4 – Unidades básicas estruturais que ocorrem na rede de Boro e Oxigênio. (a) grupo boroxol, B₃O₆; (b) grupo triborato, B₃O₇; (c) grupo ditriborato, B₃O₈; (d) grupo metaborato, B₃O₉; (e) grupo diborato, B₄O₉; (f) grupo pentaborato, B₅O₁₀; (g) grupo dipentaborato, B₅O₁₁; (h) grupo tripentaborato, B₅O₁₂²⁰

A formação de oxigênios não ponteantes pode ser observada, através da Figura 5. A mudança na estrutura não é dada somente pela adição de óxidos modificadores, mas, como Dietzel relata a anomalia do boro nos vidros existe com mudança na temperatura, ou seja, a mudança da estrutura triangular e planar para tetragonal com mudança de temperatura¹⁶.



Figura 5 – Esquema da possível incorporação estrutural de Na₂O no vidro B₂O₃, onde em a) representa a formação de oxigênios não ponteante e em b) formação de BO₄ e fortalecimento da rede¹⁶

A adição de agentes modificadores, como os metais de transição, alteram a estrutura dos vidros boratos e também sua cor, o que modifica sua absorção e transmissão da luz. Características que ocorrem quando são dopantes em outros tipos de vidros como os silicatos.

2.3 Estado da arte em vidros boratos

Vidros boratos são hoje produzidos para diversas finalidades, pois possuem características particulares como alta transparência, estabilidade térmica, baixo ponto de fusão e por terem diversas aplicações como dosímetros termoluminescentes, luminescência, lasers e aplicações na optoeletrônica^{6, 21}. Rojas em seu trabalho ⁶, estudou a aplicação da matriz vítrea do sistema CaB₄O₇- CaB₂O₄ dopadas com íons de Dy e Li como co-dopante, em dosímetros termoluminescentes para UV, onde encontrou uma matriz incolor a qual não ocorre cristalização quando, em sua composição tenha presença de pelo menos 40% em massa de CaB₂O₄. Essas características e particularidades somente são conseguidas com adição de óxidos modificadores. Yasser e outros²¹ citam em seu trabalho a possível utilização de alguns óxidos como o níquel, cromo, cobalto, cobre e outros em ativadores para melhorar características luminescentes dos vidros produzidos por eles. Esses mesmos óxidos são considerados defeitos na estrutura, quando fazem parte da composição de vidros boratos, e são responsáveis por centros de cores. Nesse mesmo trabalho é utilizado o MgO na sua composição o qual é feito estudo junto ao CuO²¹.

Vidros boratos também são utilizados em meios de comunicação, principalmente, por ter alterações elétricas, magnéticas e ópticas quando adicionados metais de transição como Fe₂O₃ como nos vidros de Dantas e outros²². Em seu trabalho, os vidros são dopados com Fe₂O₃, obtendo valência Fe³⁺o qual altera a rede borato da matriz em questão. Os vidros boratos também são aplicados como laser do estado sólido, componentes para baterias, sensores de gás e dispositivos óptico-elétrico, os quais são obtidos através do dopante NiO²³. O vidro diborato de chumbo e zinco de Lakshminarayana e Buddhudu ²⁴ dopado com mesmo óxido, o NiO, obtiveram as mesmas características estruturais e óptica, porém, com densidade maior. Isso é uma interessante característica física, pois, em consequência disso, seu índice de refração é elevado.

Uma característica buscada para a matriz vítrea multicomponente é sua estabilidade térmica, isso, pode ser garantida pela adição de óxidos como o PbO que, fazendo parte da composição de outros vidros, traz essa característica, podendo desempenhar duplo papel, o de modificador e quando adicionado junto a outros óxidos formadores como o B_2O_3 ele ele será também um formador vítreo ^{13, 15, 24}.

A adição de óxido de metais de transição como CoO, influenciam nas análises de espectro eletromagnético funcionando como corante azul que produz intensa modificação na estrutura do vidro como a mudança do número de coordenação do boro.²⁴

Nos vidros dopados com MT é importante o estudo de transferência de cargas através de absorção óptica no ultravioleta e visível, estudo das cores descobrindo através dessas caracterizações a valência dos íons, energia de "Band Gap" e simetria do sítio.^{22, 24} G. Lakshminarayana e Buddhudu²⁴ verificaram potencial utilização de seus vidros em luminescência, os quais tem composição B₂O₃–ZnO–PbO, dopados com íons de MT. A. Thulasiramudue S. Buddhud²⁵, em seus trabalhos com vidro que não absorve água, de alta transparência, sugere potencial aplicação em luminescência, tendo composição [15PbO – $40B_2O_3$ –(ZnO – x)], conhecido como ZPB, dopado com íons de MT. Nesses dois trabalhos, a matriz é quimicamente estável e possui alta transparência. Ao se adicionar metais de transição (MT = Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) como dopantes, passam a apresentar absorção no visível e no infravermelho sugerindo uma importância tecnológica dos vidros produzidos.

Rani e outros ²⁶, fizeram o estudo de vidros com MT ($M = Zn^{2+}ou Cd^{2+}$) do sistema vítreo Li₂O-MO-Bi₂O₃-B₂O₃, em que o sistema tem baixa cristalização e é resistente à umidade. Quando adicionado os MT propostos, percebam que o ZnO e CdO entraram na rede como formadores ou modificadores, comprovado pelas análises de FTIR, onde, com a conversão de BO₃ diminui, convertendo em BO₄, com o aumento de percentagem mol dos MT. Outro importante resultado em sua caracterização foi a diminuição da densidade com a adição dos MT. Isso ocorreu devido à alta massa molecular e dos íons dopantes²⁶.

É muito estudado o uso de vidros como meio ativo para laser em que a geração de radiação de laser sintonizável ocorre na faixa de 660 – 990 nm⁹. Meio ativo de um laser é composto por uma matriz e um dopante sendo responsáveis pelas transições energéticas em diferentes estados determinado pelas absorções ópticas. Uma característica importante para um meio ativo para laser de alta potência é a alta resistência mecânica e longa permanência (10⁻⁴ s) dos elétrons no estado excitado^{4, 9, 27}. Novatski⁵ fez estudo em vidros de alumino

silicato dopados com TiO₂, que é um metal de transição, o qual, concluiu, que é um candidato para desenvolvimento de lasers sintonizáveis na região do visível. Junior ⁹ em seu trabalho com vidros boratos do sistema P_2O_5 - B_2O_3 -CaO-TiO₂ também utilizou como dopante o TiO₂ (MT) e sugeriu sua possível aplicação como meio ativo laser.

2.2.1 Definição de cor

As cores observadas são resultado da percepção, de cada indivíduo, do espectro luminoso refletido pelos materiais observados. Esta definição envolve dois mecanismos distintos: 1) a interação do observado com a luz para gerar o espectro que chegará ao observador e 2) a percepção na retina de cada indivíduo. O segundo mecanismo é individual devido às variações nas retinas por motivos genéticos, então se faz necessário a padronização da percepção deste espectro Isto é feito em uma escala colorimétrica por equipamentos devidamente calibrados. Já o primeiro mecanismo diz respeito a alterações no espectro luminoso provocados pelo observado.

Os três elementos que diferenciam a cor dos vidros são:

- a) O comprimento de onda da luz incidente;
- b) A interação do vidro com a luz;
- c) A interação da luz transmitida com o olho do observador.

No caso dos vidros estudados, estas alterações se dão pela quebra da degenerescência, desdobramento, dos orbitais do subnível *3d* dos metais de transição usados como dopante e que é descrita pela Teoria do Campo Ligante.

2.2.2 Teoria do Campo Ligante e os Metais de Transição

A Teoria do Campo Ligante compreende o estudo da influência dos campos elétricos e magnéticos locais no desdobramento dos níveis energéticos dos elétrons nos orbitais de níveis d, em metais de transição, ou f em terras raras, ou seja, a influência de seus íons em sua simetria.

Os elementos de transição são elementos com subnível 3d o qual é semipreenchido ou que possa vir a formar cátions com um subnível d incompleto. Como esse subnível faz parte da camada eletrônica mais externa do átomo, ele está susceptível à influência do campo cristalino gerado pelos vizinhos ao seu redor. Quando isolados, os metais de transição possuem todos os orbitais do subnível 3d degenerados, ou seja, com a mesma energia. Esta degenerescência decorre do potencial coulombiano usado para cálculo da energia dos estados eletrônicos a partir da equação de Schrodinger. Para os metais de transição, sua estrutura é denominada pela tendência à formação de íons complexos que demonstra, como características, as cores. Os íons complexos consistem em um íon metálico central rodeado por diversos ligantes, sendo considerado ligante um íon ou molécula a esse átomo central²⁸.

Para os vidros dopados com metais de transição, os espectros das bandas de absorção fracas são resultantes das transições internas entre orbitais do subnível 3d devido ao campo elétrico dos vizinhos e são responsáveis pelas transições que ocorrem na região do visível; enquanto a banda forte, que ocorre no ultravioleta, é devido a trocas de cargas^{9, 29}. Uma característica importante é dos metais de transição é sua capacidade de formar íons com diferentes estados de oxidação. Na Tabela **1**, são apresentados alguns estados de oxidação dos íons de metais de transição encontrados nos vidros e suas cores observadas.

lons de Metal de transição					
Configuração	ĺon	Cor			
d^{o}	Ti ⁴⁺	Incolor			
	V ⁵⁺	Amarelo claro para incolor			
	Cr ⁶⁺	Amarelo claro para incolor			
d ¹	Ti ³⁺	Violeta-roxo			
	V ⁴⁺	Azul			
	Mn ⁶⁺	Incolor			
ď	V ³⁺	Amarelo-verde			
d ³	Cr ³⁺	Verde			
d ⁴	Cr ²⁺	Azul claro			
	Mn ³⁺	Roxo			
d ⁵	Mn ²⁺	Luz amarela			
	Fe ³⁺	Amarelo claro			
ď	Fe ²⁺	Azul-verde			
	C0 ³⁺	Amarelo claro			
d^7	Co ²⁺	Azul			
ď ^ø	Ni ²⁺	Marro-roxo			
d ⁹	Cu ²⁺	Azul-verde			
d ¹⁰	Cu ⁺	Incolor			

Tabela 1- Cores geradas pelos metais de transição ¹⁰

Com a introdução desse agente de cor (íons de MT) em vidros óxidos há alterações na estrutura e ocorre, então, a substituição do íon modificador de raio menor, podendo causar alterações em seu número de coordenação²⁵. Na fabricação de vidros com metais de transição, as características dos íons influenciam o comportamento das propriedades espectroscópicas como: posições espectrais, largura e intensidades de luminescência e bandas de absorção na região do infravermelho próximo, e na região do visível.⁵.

Quando o íon de metal de transição é inserido no vidro, ocorre a quebra da degenerescência dos níveis de energia em novos níveis, ou seja, os cinco orbitais *d* do átomo metálico se desdobram em dois grupos, um com degenerescência tripla e outro com degenerescência dupla, a depender se o metal de transição se encontra em um sítio octaédrico ou tetraédrico. Quando ocorre a quebra da degenerescência nos complexos octaédricos ou tetraédricos, tem-se então uma diferença de energia (separação energética). A diferença de energia entre estes grupos de orbitais populados devido ao campo eletrostático exercido pelos ligantes, que está na região do visível, gerando transições eletrônicas que originarão as cores observadas dos vidros, que compreende a soma de comprimentos de onda do espectro visível não absorvido⁹. As cores então ocorrem quando a radiação absorvida se encontra na região visível do espectro eletromagnético, ocorrendo então estados eletrônicos excitados do composto.

As propriedades magnéticas dos complexos, além da propriedade citada acima dependem do número de elétrons *3d* no íon metálico central e do campo eletrostático provocado pelos ligantes. Na Figura 6, percebe-se o desdobramento dos orbitais para complexos octaédricos e complexos tetraédricos.



Figura 6 - Campo octaédrico e tetraédrico e seus níveis de energia.⁹

Percebe-se que os nomes e_g que é o subconjunto de maior energia e t_{2g} o subconjunto de menor energia, são denominados orbitais duplamente e triplamente
degenerados numa simetria octaédrica. Para uma simetria tetraédrica é utilizado $e e t_2$ para os orbitais duplamente e triplamente degenerados. Essa notação é dada pela Teoria de Grupo⁹.

Nos complexos octaedros, os orbitais do metal, de simetria e_g , que apontam diretamente para os ligantes tem as suas energias aumentadas, mas, no tetraedro, esses orbitais, de simetria e, não sofreriam uma interação direta com os ligantes, ficando assim mais estabilizados. Portanto, os diagramas de energia são invertidos, como representados na Figura 6.

Capítulo III - Materiais e Métodos

Capítulo III

3 Materiais e Métodos

3.1 Produtos químicos utilizados

Para preparar vidros de composição [B₂O₃–ZnO –PbO –MgO –K₂O –Al₂O₃ –Nb₂O₅ – SiO₂ –Na₂O] foram utilizados componentes precursores de fácil acesso comercial. A procedência e pureza são indicadas:

- B₂O₃ Alfa Aesar(97,6%)
- ZnO Baker (99%)
- PbO Carlo Erba (99%)
- MgO Aldrich (98%)
- K₂CO₃ Grupo Química 95%
- Al₂O₃ Casas Americanas 95%
- Nb₂O₅ CbMM Grau cristal
- SiO₂ Jundu 99%
- Na₂CO₃ Merck (99,5%)

3.2 A matriz Vítrea

A matriz vítrea estudada foi selecionada levando-se em consideração a busca por uma composição de fácil acesso comercial e que apresentasse propriedades físicas e químicas interessantes para aplicações em diversas áreas e que não apresentasse o fenômeno de cristalização. Desta forma deu-se preferência a óxidos de fácil acesso comercial, uso de fornos convencionais e atmosfera ambiente durante a preparação e as proporções em massa foram determinadas com base na experiência do Grupo de Pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos em preparar vidros boratos simples e multicomponentes.

Além da aplicação e possível produção industrial da matriz vítrea, a utilização na área científica foi também um propósito desse trabalho, pois, obteve características importantes para um vidro borato multicomponente, como também a não absorção de água,

transparência na região do visível e aparência incolor. Vidros a base de B₂O₃, apresentam boa estabilidade térmica e mecânica e também baixa temperatura de transição vítrea³⁰. Adicionalmente, a estrutura local de um vidro borato é modificada pela adição de óxidos modificadores. Na Tabela 2 apresenta-se algumas das características dos óxidos usadas e o seu efeito em matrizes vítreas.

Tabela 2 - Algumas propriedades de alguns agentes modificadore	s adicionados aos vi	dros
óxidos ^{12, 13, 25, 31}		

Características	Óxidos
Aumenta o índice de refração	PbO, $Nb_2O_5 e MgO$
Diminui a devitrificação	CaO, MgO e ZnO
Diminui a viscosidade	K_2O , SiO_2
Diminui a temperatura de fusão	PbO, Na ₂ O
Diminui solubilidade em água	PbO, ZnO
Aumenta a resistência química	Al ₂ O ₃
Coeficiente de expansão	Na ₂ O
Cor	MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO, NiO, CuO,
	Cr ₂ O ₃

Como exemplo de modificação temos o Na₂O, que provoca alteração no número de coordenação do boro de 3 (trigonal) para 4 (tetragonal), denominado anomalia do boro¹⁶.

No entanto, vidros de B_2O_3 costumam ter algumas propriedades que atrapalham suas aplicações, como por exemplo, a higroscopicidade. Para resolver este problema, foram adicionados os óxidos PbO e ZnO, que evitam a absorção de água e aumentam a estabilidade química da matriz como relatado em outros trabalhos²⁵. A adição de PbO também melhora a estabilidade frente ao processo de cristalização, pois, o PbO poder agir tanto como formador como modificador, dependendo da percentagem adicionada na composição^{13, 15}. O óxido de chumbo (PbO) em vidros boratos, torna o B_2O_3 um bom formador, diminui a temperatura de fusão, mantém transparência na região do visível e infravermelho próximo e eleva a densidade e o índice de refração^{12, 13, 32}.

Para melhorar o coeficiente de expansão linear do vidro e como citado no trabalho de Bobkova e Khot'ko, o óxido de zinco (ZnO) foi adicionado à matriz, podendo causar a diminuição da temperatura de amolecimento e na viscosidade, o que pode ser causado por um grau reduzido de coesão da estrutura³³. Além disso, aumenta também a transparência do vidro.

Óxidos como K₂O e Na₂O, ao serem adicionados na composição, causa diminuição na viscosidade, que também altera o coeficiente de expansão térmica e tensão de relaxamento de vidros comerciais e diminuem a T_g (transição vítrea)^{15, 16}.

A adição de óxidos como SiO₂ e Al₂O₃ (com até 20 %wt) aumenta a capacidade de fundir e melhora a estabilidade química do vidro¹⁴. O Nb₂O₅ e o MgO aumentam o índice de refração¹¹. Além de aumentar o índice de refração o Nb₂O₅ tem capacidade de aumentar a dureza na superfície, melhora a resistência química e como relatado por M. H. Shaaban³⁴, aumenta transparência na região do visível – IR.

Depois de produzir e estudar a matriz, também são propostas modificações em sua composição adicionando, separadamente, consideradas como dopante com 0,1 %mol dos seguintes metais de transição: MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂. Esta modificação tem como intuito avaliar as alterações nas propriedades ópticas e estruturais da matriz na presença destes metais de transição. Também foi feito um breve estudo da valência dos metais de transição presentes na matriz vítrea.

3.3 Preparação da Matriz

A matriz multicomponente produzida nesse trabalho foi feita pelo processo de fusão moldagem em forno resistivo de atmosfera aberta. Os componentes com suas proporções em percentagem peso (wt%) são apresentados dados na Tabela 3.

wt%	mol%	Componente	Massa (g)
50	53,28	B ₂ O ₃	10
15	13,65	ZnO	3,0
10	3,32	PbO	2,0
8	14,73	MgO	1,6
6	4,71	K₂O	1,2
2	1,44	Al ₂ O ₃	0,4
2	0,55	Nb ₂ O ₅	0,4
5	6,15	SiO ₂	1,0
2	2,39	Na ₂ O	0,4

Tabela 3 – Relação porcentual dos componentes utilizados

Como relatado em trabalhos anteriores, o B_2O_3 deve ser aquecido para liberar a água absorvida, conforme Figura 7, que evidencia uma perda de 40 % em massa ⁴. Óxido de boro foi fundido em cadinho de platina a 1100 °C, durante 3 h para obter fluidez suficiente para verter (despejar) o líquido livre de bolhas. Para a produção das amostras foi escolhido o cadinho de platina, pois, é um bom condutor de calor, não absorve umidade e não é atacado pela maior parte dos reagentes.

Posteriormente, foi vertido em molde de aço a temperatura ambiente e obtido o vidro puro. Para que não absorvesse água, este foi mantido em um recipiente com baixa umidade (dessecador de vidro).



Figura 7 – Curva termogravimétrica do composto óxido B₂O₃, conforme relatado por Feitosa⁴

Para a obtenção da matriz vítrea, foi colocado no cadinho o B_2O_3 em forma de vidro à temperatura de 900 °C por 20 min. Esse procedimento foi feito para que se fundisse, recobrindo o fundo e a borda para que os outros componentes da matriz não entrassem em contato direto com o cadinho.

Após o resfriamento do B₂O₃ puro contido no cadinho adicionou-se os outros componentes, com exceção do Na₂O e do K₂O. Estes dois últimos componentes foram colocados por cima dos outros para que fosse liberado CO₂ sem perda de material para fora do cadinho e possíveis reações com a platina.

A homogeneização foi feita após a fusão completa de todos os componentes. Esse procedimento foi repetido a cada 20 minutos por no mínimo 3 vezes. A homogeneização foi feita manualmente de forma circular com um aparato para segurar o cadinho.

Depois de aproximadamente 3 h que todos componentes permaneceram no forno a temperatura de 1170 °C, a massa líquida foi vertida em molde de aço a temperatura ambiente para obtenção do vidro.

O processo para obtenção das amostras é descrito abaixo na Figura 8:



Figura 8- Fluxograma do processo experimental de preparação das amostras vítreas

Foram utilizados produtos químicos de baixa pureza e em embalagens comerciais industriais de fácil acesso para produção do vidro. Todos os compostos foram pesados em uma balança *Mettler Toledo AE 163.*

Após análise térmica, que forneceu a transição vítrea (T_g) da matriz vítrea (BZP), os vidros dopados com íons de metais de transição puderam ser tratados termicamente (recozidos) à temperatura próxima à T_q (50 °C abaixo dessa temperatura).

3.4 Preparação das amostras dopadas

Nas amostras dopadas, a massa dos óxidos foi colocada no forno durante aproximadamente 3 horas a temperatura de 150 °C para que fosse eliminado parte da toda água e então utilizado para dopar o vidro. A quantidade de massa de dopante utilizada em cada amostra está descrita na Tabela 4, que representa 0,1 mol% de metal de transição (MT).

Dopante (MT)	Massa (g)	Identificação
MnO ₂	0,0176g	Mn
Fe ₂ O ₃	0,01617g	Fe
CoO	0,0152g	Со
NiO	0,0108g	Ni
CuO	0,01611g	Cu
CdCl ₂	0,0372g	Cd

Tabela 4 – Massa utilizada de cada dopante para as amostras e vidro

Para todas as amostras, utilizou-se o seguinte procedimento: coloca-se o cadinho vazio dentro do forno a temperatura de 1170 °C por 10 min, retira-o e é esperado esfriar para visualização dele no microscópio. Se não houver resquícios de impureza, ele é colocado novamente com a matriz (massa calculada para obtenção de 15 g de amostra vítrea) no forno novamente por 15 min (tempo para fundir o vidro). Após esse tempo, retira-o do forno e é colocado sobre a bancada aguardando que o vidro se solidificasse no cadinho. Depois de

todo esse procedimento, é colocado o dopante MT sobre o vidro no cadinho retornando-o para o forno por um tempo total de aproximadamente 1 h homogeneizando-o em intervalos de 15 min.

A amostra é vertida em molde de aço inoxidável e anel pré-aquecido a uma temperatura de 450 °C (50°C abaixo da T_g) como ilustrada na Figura 9. Depois foi colocado novamente no forno por um tempo aproximado de 12h, para o recozimento.



Figura 9 – Molde e anel de aço inoxidável utilizado para moldar os vidros

Quando feito o recozimento à temperatura próxima a T_g , elementos da estrutura são rearranjados, deixando-o mais denso¹⁰. É obtida então uma amostra de aproximadamente 12,5 g com 2,5 cm de diâmetro por 0,65 de altura ilustradas na Figura 10.



Figura 10 – Amostras dopadas: 1 dopada com MnO_2 , 2 dopada com Fe_2O_3 , 3 dopada com CoO, 4 dopada com NiO, 5 dopada com CuO e 6 dopada com CdCl₂

3.5 Corte e polimento

Após o tratamento térmico das amostras foi realizado o corte e polimento para realização de medidas como: absorção óptica, colorimetria, dureza Vickers e FTIR (nessa técnica, foi escolhido o modo ATR que utiliza amostras polidas com a transmissão da luz) Figura 11 e 12. Outras técnicas de caracterização, como a análise térmica e DRX, foram utilizadas amostras em forma de pó (moída e peneirada).

Para o corte, foi utilizado uma serra de corte *South Bay Tecnology – Model 660* com disco diamantado de 12,7 cm de diâmetro por 0,0381 cm de espessura, utilizando Etileno glicol para refrigeração do disco.

No polimento foram utilizadas as seguintes etapas:

- i. Matriz de lapidação de ferro fundido, para desbaste;
- ii. Abrasivo Al₂O₃ de tamanho aproximado de 9,5 micros;
- iii. Lixa d'água numeração 1200 ≈ 6 micros;
- iv. Para polimento final, cera de abelha como abrasivo.

Para as medidas de densidade pelo princípio de Arquimedes, utilizou-se pedaços de vidros com massa aproximadamente iguais uma das outras.

Para a matriz BZP percebeu-se um vidro transparente e incolor como ilustrado na

Figura 11.



Figura 11 – Matriz vítrea (BZP) cortada e polida

Na Figura 12 são ilustradas as amostras cortadas e polidas de tamanhos aproximadamente iguais. Pode-se perceber a transparência das amostras mesmo com

adição de 0,1 %mol de dopante. Para as técnicas de análise utilizadas para caracterização como a absorção óptica e dureza Vickers, foi retirado lâminas de amostras de igual espessura.



Figura 12 – Amostras cortadas e polidas dopadas com MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂

3.6 Técnicas usadas na Caracterização

3.6.1 Medidas de densidade pelo princípio de Arquimedes

Pelo princípio de Arquimedes, o volume de líquido deslocado por um sólido imerso é o volume do sólido. Com essa relação pode-se descobrir o empuxo, que é a força exercida pelo líquido com densidade conhecida, ou pensando em força, quando mergulhamos um corpo em um liquido, o corpo desloca uma quantidade de líquido igual a seu volume, e o peso desse volume de líquido deslocado é subtraído do peso do corpo pela força denominada empuxo.

A razão entre a massa do corpo e seu volume, é a densidade. Com uma balança de precisão, mede-se a massa do corpo e também o empuxo exercido pelo líquido, ou seja, mede-se a massa da amostra na balança sem estar submerso e depois se mede a amostra submersa.

Essa medida foi feita no laboratório do Grupo CCMC em que foi usado um equipamento para se acoplar na balança *Mettler Toledo AE 163* com precisão de 0,0001 g.

Segue a equação utilizada para calcular a densidade do vidro:

 $\rho = \frac{M_a}{M_a - M_{sub}} \rho_0 [g/cm^3];$ Equação 1 – Relação para se encontrar a densidade

onde M_a é a massa da amostra no ar, M_{sub} é a massa submersa e ρ_0 é a densidade do líquido de imersão, a água destilada, com densidade igual a 0,99749 g/cm³, à temperatura ambiente (23 ± 2 °C)⁶.

3.6.2 Análise térmica

Nesse trabalho foi escolhido fazer somente análise térmica das amostras, após passar pelo processo de fusão e moldagem, com intuito de encontrar a T_g. Como anteriormente, já havia sido encontrada a T_g da matriz vítrea, então já era suposto que ela não fosse maior que 600 °C que foi a temperatura máxima de aquecimento estabelecida para todas as amostras.

No DSC a amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia, mantendo-se iguais até que ocorra uma alteração física ou química na amostra. Com essa técnica, é medido a diferença de temperatura entre o vidro e o cadinho de referência programando-se a taxa de aquecimento para tal análise.

O fluxo de calor é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. Havendo uma reação exotérmica, a amostra libera calor, ficando num curto período de tempo, com temperatura maior que a referência. Para reação endotérmica a temperatura da amostra será menor que a referência. Quando há transições de trocas de calor, ocorre a mudança da linha de base como fusão, solidificação e cristalização que são registradas em forma de picos.

Foi utilizado o aparelho *TA Instruments* - DSC - *2910* no modo DSC com varredura do processo, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min utilizando atmosfera de ar sintético (20 % $O_2 = 80 \% N_2$). O erro na temperatura foi de ± 2 °C. O cadinho utilizado é de alumina em todas as amostras e também para a referência (incluindo a matriz vítrea), a qual foi colocado uma massa de vidro de aproximadamente 30 mg em forma de pó, moído em almofariz de ágata e peneiradas para selecionar um tamanho médio das partículas^{7, 10, 35}.

3.6.3 Difratometria de Raios X

A difração de raios X envolve a interação da radiação eletromagnética e a matéria. A interferência construtiva entre os raios difratados dá origem aos picos no padrão de difração, gerando um difratograma numa varredura angular.

A lei de Bragg estabelece que:

$n \lambda = 2 d_{hkl} sen \theta$; Equação 2 – Representação da Lei de Bragg

Onde: *hkl* é o plano cristalográfico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe. Se a lei de Bragg não for satisfeita, a interferência será destrutiva e os feixes difratados serão de baixa intensidade ou nulos^{6, 17}.

Assim, usando-se de um difratograma de raios-X pode-se verificar se a estrutura é não cristalina (amorfa) ou um cristal.

As amostras utilizadas foram em forma de pó e um difratômetro Rigaku Rotaflex – RU – 200B do Grupo CCMC, com radiação K_{α} do Cu, no intervalo de 20° a 80° e taxa de 2 °/min, foi utilizado para verificar o caráter não cristalino das amostras de BZP puro e dopadas.

3.6.4 Colorimetria

Colorimetria é a ciência da medida das cores e como tal, deve ser definida de maneira que os resultados sejam correlacionados com precisão à que a sensação de cor significa para um observador humano.

A percepção da cor é entendida como um fenômeno psicofísico, uma característica da luz, determinada por sua composição espectral. Uma definição da medida de colorimetria é a medição da absorção de luz por substâncias em solução para obter a sua concentração fazendo uma comparação visual. É dito que a percepção do olho humano não é tão sensível para analisar cores que são próximas (com comprimento de onda refletido próximo) por não possuir todos os estímulos necessários. Por isso essa análise é feita com maior precisão devido à utilização de luzes que imitam a luz do ambiente de interesse, como a luz do dia.

As funções de combinação de cores são obtidas considerando duas fontes de luz lado a lado, sendo uma monocromática e a outra a mistura das três cores primárias: vermelho, verde e azul.

O ser humano pode perceber que as luzes pareçam idênticas (combinem) por meio do ajuste das intensidades das luzes vermelha, verde e azul. As três funções de combinação de cores são obtidas de uma série destas combinações, nas quais as intensidades das três luzes primárias fixadas pelo experimentador ⁵.

Alguns objetos possuem a combinação de cores primárias, porém, o olho humano não é capaz de diferenciar a contribuição de cada estímulo que dê a cor final do objeto. Como as cores são dadas através da percepção dos olhos, sendo levado em consideração à luz do ambiente em que o objeto está e o quanto ela está sendo irradiada.

No olho humano, os cones são responsáveis pela visão durante o dia, e os bastonetes, pela visão noturna, mas, o quanto esse sistema diferencia os tons de cores devido à quantidade de luz e em diferentes ambientes torna-se falho não podendo ser levado em consideração para que seja padronizado. Criado então um padrão de medida pelo CIE (Comission Internationale de l'Éclairage) em que a luz é utilizada para diferenciar tons de cores. O padrão de luz recomendado e utilizado para medidas de colorimetria é o iluminante D65 o qual representa a luz do dia com temperatura de cor de 6500 K ³⁶. Esse padrão foi feito para que a mesma cor não seja interpretação humana através dos olhos são alguns fatores que interferem. Com essa medida, são retiradas então as coordenadas de cores para que seja definida a cor da amostra.

O aparelho para medidas das coordenadas é o espectrofotômetro (Minolta – CM 2600d), na região de 400 a 750nm em amostras de vidro polidas. Nele, a radiação emitida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes de cor, de acordo com seu comprimento de onda do vermelho, verde e azul. Além disso, tem a função de fracionar os intervalos de comprimento de onda, fazendo, então, essa leitura, revelando o levantamento do espectro da cor na superfície desse ³⁷.



Figura 13 – Sistema de coordenadas colorimétricas referente ao CIELAB³⁸

De acordo com a Figura 13 o sistema de cor CIELAB, utiliza um tratamento matemático das intensidades relativas das radiações correspondentes às cores vermelho, verde, azul e amarelo, para uniformizar o espaçamento entre as cores, em que os parâmetros (coordenadas) conhecidos são:

✓ Coordenada L*, é o grau de luminosidade. Varia entre 0 (preto) e 100 (branco);

✓ Coordenada \mathbf{a}^* , sendo que para $\mathbf{a}^* > 0$ tem maior contribuição da cor vermelha e $\mathbf{a}^* < 0$ maior contribuição da cor verde;

Coordenada **b***, sendo b* < 0 tem maior contribuição da cor azul e b* > 0 tem maior contribuição da cor amarela 37 .

Para a reflectância total, pode ser observado o quanto de energia está sendo refletida pela superfície do vidro por comprimento de onda do espectro visível. Um exemplo de um espectro de reflectância de um objeto totalmente branco é na Figura 14, o qual mostra um valor próximo a 100% de reflectância na faixa de comprimentos de onda na região do visível.



Figura 14 – Curva de reflectância de um objeto definido como branco

3.6.5 Absorção óptica

A absorção óptica é empregada para analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material onde é incidida. É um estudo em função do comprimento de onda, permitindo mostrar o que acontece na interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes e da estrutura vítrea e seus constituintes. Permite mostrar os comprimentos de onda da luz incidente que interage com o material analisado, ou seja, avaliar bandas de absorção devido às estruturas presentes na amostra e, relacionar estes, no caso deste trabalho, com os parâmetros ópticos de cada vidro e sua dopagem específica.

A partir da relação de Lambert-Beer, onde na forma gráfica temos $T(=\frac{I}{I_0})$ o modo de transmitância e log $(\frac{I_0}{I})$ representa a forma de absorbância, onde I_0 é a intensidade da luz inicialmente incidente sobre a amostra e I é a intensidade de luz transmitida. Para encontrar o coeficiente de absorção α , utilizamos a relação:

 $\alpha = 0.43 \cdot \frac{1}{l} \cdot log \frac{I_0}{l}$; Equação 3 - Relação de Lambert-Beer

onde *I* é a espessura da amostra, relacionando com as respectivas dopagens de cada amostra produzida. Foi utilizado amostras em forma de lâminas com 1 mm de espessura.

As cores dos vidros são devido à absorção , ou seja, ao espalhamento da luz, conhecido como espalhamento Rayleigh. Se o vidro é irradiado pela luz branca, a mobilidade dos elétrons de outras camadas eletrônicas interagem com ela. Os íons da estrutura vítrea interagem com a luz que com certa energia e comprimento de onda são modificados de acordo com a interação dos elétrons da rede. Esse elétron é excitado diferentemente do original, tendo o fóton, energia suficiente para excitar as transições eletrônicas¹⁶.

A região do espectro ultravioleta é considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 e 800 nm. Para a absorção da luz nos comprimentos de onda no UV e no Visível é encontrada a excitação dos elétrons na camada de valência². As medidas foram feitas na faixa de 200 a 1000 nm.

O espectro de absorção óptica dos vidros dopados tem dependência com a ocupação dos orbitais eletrônicos dos metais de transição usados como dopantes, relacionando o pico

de absorção ao tipo de ligação e sua valência². Com essa técnica é possível também monitorar o comportamento da absorção óptica antes e após irradiar as amostras na região do UV (Ultravioleta) e visível para se avaliar a geração ou não de centros de cor.

As medidas foram feitas no aparelho SHIMADZU-UV1800, instalado no grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos.

3.6.7 Microdureza Vickers

Ensaios de microdureza permitem verificar o quanto cada amostra se comporta perante sua fragilidade. Os ensaios de microdureza podem ser realizados de algumas formas como: penetração, por risco ou por choque. É dito que em ensaios em vidros, é medido pela capacidade de um material riscar ou penetrar em outro ¹⁷. Para as cerâmicas e particularmente em vidros, a medida de dureza utilizada é a Vickers ou Knoop, pois, a carga (massa imposta pelo penetrador) é pequena e sua impressão deixada pelo indentador é melhor visualizada pelos dois métodos ¹⁰. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com ângulo de $\alpha = 136^{\circ} (\pm 15')$ entre as faces opostas podendo ser vista a impressão através de um microscópio o desenho de um losango retangular com diagonais de tamanho próximas. A Figura 15 ilustra o indentador.





Figura 15 – Indentador Vickers – retirado da ASTM International ³⁹

Com as medidas das diagonais da indentação, podemos descobrir a dureza do material com as seguintes medidas, de acordo com as relações:

 $HV = \frac{F}{A} = 2 F \frac{sen_2^{\alpha}}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2}; \quad Equação 4 - relação da medida de microdureza Vickers³⁹.$

Adotando: $d = \frac{d_1+d_2}{2}$

Onde:

F = carga em(kgf).

A =área da superfície impressa (mm^2).

d = distância média das duas diagonais da endentação, dada em mm^{239} .

 α = ângulo da face do indentador da pirâmide de diamante (°).

Neste trabalho as medidas de dureza foram feitas no equipamento de microdureza Vickers – LEICA VMHT MOT - instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos.

3.6.8 Espectroscopia de absorção no infravermelho

As medidas foram realizadas utilizando a técnica de *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR). Com essa técnica obtêm-se informações estruturais dos íons nas amostras vítreas⁴⁰. As informações são da estrutura molecular, níveis de energia vibracionais, modos vibracionais e tipos de ligações químicas em materiais, nesse caso, os vidros.

A absorção de radiação por uma vibração molecular é a de que o momento de dipolo elétrico da molécula varie quando os átomos forem deslocados uns em relação aos outros⁴¹. Para os vidros, é permitido verificar alterações estruturais submetidos a trocas iônicas.

As medidas foram feitas no modo de transmissão, com a técnica ATR (*Atenuated Total Reflection*) por ter interesse somente nos modos de vibrações diferentes somente na região analisada. Também nesse modo, a luz é transmitida e existe uma facilidade maior na obtenção e reprodutibilidade dos resultados devido a utilização das amostras e, forma de lâminas. Foi utilizado um equipamento *Bruker Vertex 70 FT-IR*, instalado no grupo CCMC na região de 600 a 1600 cm⁻¹ com amostras polidas em pelo menos uma face da lâmina.

Capítulo IV - Resultados e discussões

Capítulo IV

4 Resultados e discussões

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos vidros produzidos (BZP) e (99,9BZP + 0,1MT) %mol para alterar a cor da matriz. Os resultados das análises estruturais são analisados juntamente com as análises físicas de cada vidro para que pudéssemos comparar com as mudanças ocorridas com a introdução dos metais de transição na matriz.

4.1 Aspectos visuais das amostras

Os vidros foram analisados de acordo com aspectos visuais de cor, transparência e brilho.

O vidro BZP, apresentou alta transparência, brilho e incolor, que são características buscadas para uma nova composição. Todas as amostras com MT apresentaram transparência, brilho e cores diferentes, devido a presença de cada dopante.

4.2 Densidade dos vidros preparados

A densidade do vidro é uma característica importante a ser estudada, uma vez que se pode avaliar mudanças na estrutura de rede, e no número de coordenação. Ela pode ser alterada de uma amostra para outra, levando-se em consideração os seguintes fatores: a formação de bolhas, sua composição, tempo de preparo no forno e no tratamento térmico, taxa de resfriamento, tamanho da amostra, molde, dopante utilizado em cada amostra e, se houve ou não cristalização¹⁰.Com o auxílio de outras técnicas de caracterização, confirma-se as alterações nas unidades estruturais do vidro.

Vidros que contém B₂O₃ como formador varia sua densidade de acordo com a história térmica do vidro e como a taxa de resfriamento, que pode acarretar em uma

densidade menor. O resfriamento mais lento vai permitir o equilíbrio a ser mantido a uma temperatura mais baixa, em que a estrutura é mais densa³.

Essa alteração na densidade pode trazer uma mudança no índice de refração do vidro, ou seja, aumentando a densidade, seu índice de refração também aumenta³.

A Tabela 5 ilustra os valores de densidade encontrados considerando o valor teórico da densidade da água $\rho_0 = 0,99749 \text{ g/cm}^3$.

Amostra BZP + MT	Densidade (g/cm ³)
Mn	2,79 ± 0,01
Fe	2,81 ± 0,02
Со	2,79 ± 0,01
Ni	2,74 ± 0,01
Cu	2,78 ± 0,01
Cd	2,79 ± 0,02
BZP	2,76± 0,01

Tabela 5 – Densidade das amostras vítreas

A matriz vítrea produzida possui uma densidade maior do que os vidros produzidos que não são multicomponentes, como do trabalho de Rojas que tem uma densidade de 2,55 a 2,67 g/cm³e sua composição contém CaO e B₂O₃⁶. A matriz multicomponente produzida se difere não somente em sua densidade, mas, ao se adicionar os metais de transição pode-se verificar sua variação de acordo com raio atômico dos elementos e sua coordenação que estão diretamente ligados.

Em vidros com composição que tenham PbO com 50 %mol, como em alguns trabalhos, possuem uma densidade elevada variando entre 5,602 a 5,730 g/cm³, que é bem elevada em relação a matriz multicomponente produzida nesse trabalho²⁴.

Para os vidros de Kashif e outros⁴² ocorre um aumento da densidade com o aumento de óxido de chumbo, o que é justificado através de formação de pontes para ligação B–O– Pb, porém em baixas concentrações o chumbo atua como óxido modificador. Para esses vidros, ele obteve amostras de vidros com densidade alta, pois variava a concentração de óxido de chumbo de 10 a 70 %mol⁴².



Figura 16-Densidade das amostras de vidro BZP e BZP+MT, preparadas em forno de atmosfera aberta

4.3. Análise térmica

A temperatura de transição vítrea, T_g , determinada a partir do ponto de inflexão dessa região, é apresentada na Figura 17. A matriz BZP apresentou uma T_g de 510 °C (com erro de ±3 °C) e as amostras com dopantes apresentaram valores de T_g dentro do mesmo intervalo. A exceção foi a amostra com NiO com uma $T_g = 502$ °C



Figura 17 - Curvas de DSC de todas amostras dos vidros BZP e BZP+MT

O resultado é compatível com as medidas de densidade. O valor mais baixo pode estar relacionado com condições experimentais não uniformes na preparação, uma vez que o processo de preparação precisa ser repetido para se chegar a uma conclusão.



Figura 18 – Transição vítrea (T_a) vs. dopante dos vidros BZP e BZP+MT

A variação da T_g pode também ser modificada de acordo com a quantidade de óxido adicionado a matriz que ocasiona a formação de oxigênios não ligantes (NBO's)⁶.

4.4 Difratometria de Raios X

Todas as amostras vítreas produzidas apresentaram difratograma com ausência de picos de difração (presença de halos), o que caracteriza que as amostras são não cristalinas. O resultado é apresentado na Figura 19.



Figura 19 - Difratograma de raio X da amostra de vidro BZP

4.5 Colorimetria

Com essa técnica verifica-se as coordenadas de cores para definir o quanto cada amostra se aproxima das coordenadas do padrão. Para este método, como descrito anteriormente, é utilizado o CIE-L*a*b* recomendado pela Comission Internationale de l'Éclairage, para encontrar os chamados "valores de triestímulos"⁵. Baseado nas equações:

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{referencia}$$

$$\checkmark \qquad \Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{referencia} \checkmark \qquad \Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{referencia} Onde, \ \Delta E^2 = \Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}$$

Encontrou-se a diferença de cor das amostras em função da matriz vítrea - BZP sem dopante, como amostra de referência, que é transparente e incolor a olho nu, porém existe uma pequena contribuição de cor, como apresentado na Tabela 6 e ilustrado no gráfico da Figura 20.

O vidro com Co foi o que apresentou maior valor de diferença de cor (ΔE) valores das coordenadas a^{*} e b^{*}. A cor visual do vidro é o azul . A coordenada L^{*} é pequena devido ao fato do vidro ser o mais escuro produzido com os dopantes utilizados.

Tabela 6 – Coordenadas colorimétricas em referência a matriz BZP

Amostra	Fonte de	•*	h *	1*	٨F
BZP + MT	Luz	d	D	-	
BZP	D65-10°	1,78	-8,86	85,43	-
Mn	D65-10°	12,04	6,47	53,76	18,4654
Fe	D65-10 [°]	-4,05	12,94	70,34	27,1465
Со	D65-10°	56,20	-65,08	12,61	106,8876
Ni	D65-10 [°]	4,57	47,49	67,37	59,2390
Cu	D65-10°	-25,91	-15,00	59,47	38,4494
Cd	D65-10°	0,79	-5,90	77,97	8,0886



Figura 20 – Gráfico representando as coordenadas colorimétricas das amostras

A partir da Figura 21, pode ser observado o espectro de reflectância das amostras, ou seja, absorvem os comprimentos de onda relacionados às outras cores e reflete o comprimento característico de cada cor.

Pode ser observado que cada amostra tem seu comprimento de onda característico com sua cor refletida como, o vidro com Ni, reflete na região de 600 a 650 nm, que é próximo ao laranja, enquanto o vidro com Fe também reflete nessa região e próximo a 560 nm, o que confirma sua cor amarelada.

Para os vidros com MnO₂ e com Co, mostram que possivelmente refletem no infravermelho, entretanto o vidro com Co, reflete na região do azul e o vidro com Mn também reflete, com menor intensidade, próximo ao azul, porém, com maior intensidade entre 600 e 650 nm, que é a região do laranja e vermelho.

No vidro com Cu, a reflectância ocorre próximo a 450 e 525 nm, o que o vidros reflete na região mais próxima ao ciano.

Para os vidros BZP e Cd, refletem com os mesmos comprimentos de onda, porém, o vidro com Cd, reflete com menor intensidade devido seu dopante que mesmo propiciando um vidro transparente e incolor, absorve parte da intensidade da luz incidente.



Figura 21 – Curva de distribuição de reflectância difusa para as amostras de vidros BZP e BZP+MT

4.6 Absorção óptica

4.6.1 Vidro BZP

De acordo com a Figura 22, pode-se perceber que o comprimento de onda de corte é próximo a 345 nm, o que se aproxima ao coeficiente de absorção das amostras de vidro de Feitosa⁴, que são vidros boratos com bário e titânio.



Figura 22 – Coeficiente de absorção óptica do vidro BZP

Para a medida de transmitância do vidro BZP, de acordo com a Figura 23, percebe-se que tem uma transmissão da luz próximo a 88% na região de 380 a 1000 nm, obtendo uma perda de 12%. De acordo com Feitosa⁴, essa perda pode ser referente às reflexões nas faces das amostras e durante o processo de medida.



Figura 23 – Espectro de transmitância do vidro BZP

4.6.2 Vidro dopado com Manganês (Mn)

Para o vidro BZP dopado com Mn, de acordo com a Figura 24, observa-se que o espectro de absorção apresenta banda de absorção em 437 nm e 478 nm em que indica valência Mn^{(3+) 43, 44}.

Nesse vidro, podem ocorrer íons bivalentes (Mn^{2+}) com configuração d^5 em regiões de 420 nm e 510-520 nm ou trivalentes (Mn^{3+}) que está na região 450-490 nm, sendo de configuração d^4 , com simetria octaédrica, podendo ter também a presença de íons Mn^{4+43} .



Figura 24 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Mn, medido a temperatura ambiente

4.6.3 Vidro dopado com Ferro (Fe)

Para o vidro BZP dopado com Fe, como pode ser visto na Figura 25, a borda de absorção desloca de 345 nm para 406 nm, evidenciando a influência do dopante na matriz. De acordo com o trabalho de Shiv e outros⁴⁵, o íon presente é Fe³⁺ com simetria octaédrica distorcida, onde nesse mesmo trabalho, o comprimento de onda que ocorre a absorção, aumenta de acordo com o aumento da concentração do dopante. Os comprimentos de onda onde ocorre absorção em 408 nm e 424 nm, o que confirma a presença do estado trivalente no vidro. ⁴⁵



Figura 25 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Fe

4.6.4 Vidro dopado com Cobalto ⁹

Em trabalhos de vidros dopados com CoO,^{24, 44, 46} sugere-se que a valência do cobalto é 2+ (Co²⁺) com picos em 501, 557 e 635 nm. É verificado também no trabalho de Suzdal e outros⁴⁷. É sugerido que, devido aos níveis de energia, a configuração eletrônica seria $3d^7$ e a coordenação tetraédrica.⁴⁴

Na amostra dopada com CoO, foram encontrados picos característicos de absorção em 514, 572 e 621 nm, como descrito na Figura 26, o que pode confirmar a presença de Co²⁺ nos vidros, como em vidros de trabalhos estudados que possuem o mesmo comportamento.



Figura 26 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Co

4.6.5 Vidro dopado com Níquel (Ni)

Para a amostra de vidro dopada com NiO, é percebido picos de absorção próximos a 430 e 450 nm, 648 nm e 811nm como indicado na Figura 27. Há trabalhos utilizando vidros boratos dopado com NiO que absorvem na mesma^{24, 44}.

Lakshminarayana²⁴ reporta banda de absorção em 670 nm, que confirma valência Ni²⁺.

Em trabalhos feitos com vidros dopados com esse mesmo $MT^{24, 43, 44, 48}$, sugere-se a valência Ni²⁺ e simetria octaédrica e tetraédrica, o qual a configuração eletrônica d^{β} , que tem picos característicos próximos a região citada. Indicam, ainda, que com o aumento da concentração de NiO, ocorre a conversão da posição dos íons de Ni²⁺ de tetraédrico para octaédrico, como no pico de 811 nm que é confirmado no trabalho de Rao⁴⁸. Em 648 nm, um pequeno ombro aparece que leva a vidros de cor marrom. ⁴³

Terczyńska-Madej⁴³ e outros sugerem que na região de 430 e 450 nm, a coordenação é octaédrica, o que confirma essa simetria na amostra Ni.


Figura 27 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Ni

4.6.6 Vidro dopado com Cobre (Cu)

O vidro apresenta uma transmissão de grande parte do espectro eletromagnético. Rao e outros^{1, 49}, observaram que estruturas alongadas são normalmente mais favorecidas energeticamente do que estruturas comprimidas em o pico de absorção está associado ao íon do sítio octaédrico com alongamento tetragonal, o que justifica a cor azul ciano ¹. Para íons Cu²⁺, é considerado tetragonal alongada podendo não mais ocorrer sítio octaédrico. Nesse trabalho referenciado, os vidros produzidos são estudados a partir da variação de Li₂O.¹

Na Figura 28, mostra uma bandade absorção em 770 nm, que evidencia a simetria octaédrica distorcida. A amostra em estudo tem valência Cu²⁺, pois, está absorvendo na região próxima a 760 nm.^{1, 49, 50}.



Figura 28 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Cu

4.6.7 Vidro dopado com Cádmio (Cd)

Por meio da curva de coeficiente de absorção da Figura 29, os vidros dopados com CdCl₂ tem o mesmo comportamento em relação ao vidro BZP. O comprimento de onda de corte é o mesmo que o do vidro BZP, na região 345 nm, o que coincide com os vidros estudados que contém esse dopante⁵¹. No trabalho de Sebastian e outro⁵¹, em que faz estudo da variação da concentração de CdCl₂, a estrutura do vidro torna-se progressivamente cheia de íons Cl⁻ que enfraquece a rede⁵¹. Para o CdCl₂, ocorre uma alteração interessante, pois, o Cd, não possui o subnível semipreenchido como os outros MT, podendo então não ocorrer a teoria do campo ligante, o que não há quebra da degenerescência, porém, no Cd²⁺ há um semi-preenchimento do subnível, mas, a quebra de degenerescência pode não ter acontecido na região do visível.



Figura 29 - Coeficiente de absorção óptica dos vidros BZP e Cd.

4.7 Microdureza Vickers

As condições de medida de microdureza foram: temperatura ambiente da sala próximo a 27 °C, com calibração na amostra BZP sem dopante, com 6 indentações em cada amostra com duração de 5 s com carga de 25 gf cada indentação sendo em todas amostras lâminas com 1 mm de espessura e com o espaço entre cada indentação, como indicado nas normas da *ASTM International* e ilustrado na Figura 15. Todas as amostras de vidro polidas, sem resíduo de impureza e todas indentações que ocorreram fissuras foram descartadas e feitas outras de acordo com uma distância mínima de 5 vezes a medida das distâncias das diagonais das indentações, como na norma utilizada, mostrada na Figura 30³⁹.



Figura 30 - Distância de uma identação a outra com permitida na dureza Vickers³⁹

Através de medidas de microdureza Vickers, como estudado em outros trabalhos ^{3, 46}, pode ser sugeridas oxigênios ponteantes quando adicionado óxidos modificadores como ZnO, fazendo com que a dureza diminua devido as ligações. Segundo Shelby³, a microdureza em vidros é modificada de acordo com as forças individuais e da densidade de empacotamento atômico, podendo então dizer que o vidro sendo dopado com NiO ocasionar ligações mais fortes. Vidros resistentes a riscos e trincas são de extrema relevância para aplicação óptica²⁰. No trabalho de Kashif e outros⁴², valores de microdureza Vickers diminuem de acordo com a diminuição da fração de unidades tetraédricas BO₄, onde nesse mesmo trabalho, o PbO age como modificador de rede, onde os valores de microdureza conseguido por eles são entre 88 HV e próximo a 300 HV, alterando de acordo com a concentração de PbO⁴². Esses valores são bem inferiores dos conseguidos pelos vidros produzidos neste trabalho.

As amostras sofreram tratamento térmico durante 12h, a temperatura de 450 °C, o que fez com que todas as amostras tivessem homogeneidade e aliviasse possíveis tensões ainda existentes, porém a dureza de todas as amostras modificaram. Também com o tratamento térmico, percebeu-se que as diagonais das indentações nas amostras ficavam de mesmo tamanho ou próximo. A Figura 31 ilustra que todas as amostras diminuem a dureza^{52, 53}.



Figura 31 – Microdureza Vickers dos vidros

Superfícies de compressão podem ser produzidas por troca iônica, que depende dos íons presentes no vidro, fazendo modificar características como o índice de refração, de acordo com o óxido presente. Modifica também a força imposta pelo indentador pelo processo de têmpera térmica, pela aplicação ou formação de uma camada de compressão por um resfriamento rápido³. A microdureza Vickers começa com valor de 430 HV e tem variações não uniformes chegando a 543 HV, As amostras produzidas se mostraram com microdureza boa comparada a amostras de vidros de outros trabalhos como de Saggioro²⁷ que possui amostra com maior dureza de 553 HV. Nesse mesmo trabalho, a provável mudança do índice de refração do vidro pode ser relacionado com o aumento da dureza Vickers ²⁷.

4.8. Espectroscopia de absorção no infravermelho - FTIR

Os resultados das medidas de infravermelho foram realizados em amostras vítreas em forma de lâminas, as quais estavam polidas em, pelo menos, uma das faces.

Na Figura 32 podem ser observados os espectros de absorção no IR dos vidros, porém visualmente não se percebe as vibrações correspondentes de cada vidro e seu dopante. Por essa razão foi feita a deconvolução de cada gráfico separadamente com *fitting* colhendo 7 picos em cada curva das amostras de vidro, como exemplo, mostrado na Figura 33. O programa utilizado para refinar os dados foi o *OriginPro 8*.



Figura 32 – Espectros de absorção no IR de todos os vidros BZP, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Cd



Figura 33 - Deconvolução do espectro de infravermelho para amostra BZP

4.8.1 Vidro BZP

Na região de 600 a 800 cm⁻¹ ocorre vibração de B-O-B em anéis boroxol como mostra a Tabela 7 e relatado por Rojas⁴³. Na região de 916, 1040 e 1110 cm⁻¹ além de ocorrer vibração de estiramento, existe a presença de anel boroxol, ou seja, B₂O₆. Para a banda de 1230 cm⁻¹ ocorre vibração de estiramento em unidades BO₃, o que ocorre somente⁴⁶. Na região de 1349 e 1448 cm⁻¹ ocorre vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO₃ em diversos anéis boratos. Em trabalhos como de Rao, o aumento da %mol de óxido alcalino como LiO₂ provoca um aumento no número de onda.

Posição Observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹) [Ref.(05)/(52)]	Atribuições
698	700 / 705/-	Vibração angular de B - O – B em anéis boroxol / Cadeia metaborato
916,1040,1110	907/1185/-	Vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO ₄
1230	1200-1450/1260	Vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO_3
1349-1448	1330/-/1458	Vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO ₃ em diversos anéis boratos

Tabela 7 - Tipos de vibrações no IR de diferentes números de onda referentes ao vidro BZP

4.8.2 Vidro dopado com Manganês (Mn)

Para o vidro com MnO, foi percebido através da Figura 34 que possui a menor percentagem de vibração de flexão e maior percentagem de unidades BO₄, confirmando que é o óxido que muda de uma maneira mais intensa o número de coordenação.

De acordo com Lakshminarayana e Buddhudu em seu trabalho²⁴ a utilização de Mn²⁺ o número de ligações covalentes diminuem na rede e o número de NBO's aumenta ocasionando a anomalia do boro. A formação e vibração de BO₄ ocorrem nas bandas de 937, 1075 e 1223-1075 cm⁻¹, como observado na Tabela 8.

Posição Observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹) [Ref.(11)/(16)/(52)]	Atribuições
697	680 / 704	Vibração de flexão de B - O - B
863	- / -/ 840	Pentaboratos
937	915 / 960	Vibração de estiramento das ligações B-O nas unidades BO ₄ /com ligações de sobreposição de Pb-O
1075	1030 / -	Vibração de estiramento das unidades BO ₄
1223-1268	1235, 1270 / 1284	Vibração de estiramentodas ligações B – O em grupos ortoboratos
1345	1345 / -	Modos assimétricos de estiramento dos triângulos boratos (BO ₃) ³⁻

Tabela 8- Tipos de vibrações no IR de diferentes números de onda referentes ao vidro Mn

4.8.3 Vidro dopado com Ferro (Fe)

No vidro com Fe, de acordo com a Figura 34, é o vidro que possui maior percentagem em vibração de flexão na rede borato que é observado na banda de vibração de 698 cm⁻¹, o que foi relatado por Singh e outros⁴⁵ a região de 678 cm⁻¹. Possui uma baixa percentagem de formação de BO₃. O que significa uma maior mudança de coordenação para BO₄ e maior vibração de flexão, como dito anteriormente e confirmado na Figura 34 e observada na Tabela 9.

Como foi encontrada nas outras amostras, a adição de óxidos modificadores altera a coordenação e a formação das unidades estruturais⁴⁴.

Posição Observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹) [Ref.(42)/(53)/(41)]	Atribuições
698	678 / 705 / 698	Vibração de flexão de B - O - B
905-1020	924 / 915,1020 / 1027	Vibração assimétrica de estiramento das ligações B-O em unidades BO₄ / anel metaborato, diborato.
1101-1233	- / 1260 / 1093	Vibrações deestiramento das unidades (BO ₃) ³⁻
1348-1438	1330 / - / 1429	Vibração de estiramento nos tetraédros de unidade (BO ₃) ³⁻

Tabela 9 - Tipos de vibrações no IR de diferentes números de onda referentes ao vidro Fe

4.8.4 Vidro dopado com Cobalto (Co)

Terczyn ska-Madej e outros ⁴⁴ estudaram a variação de alguns óxidos modificadores com vidros boratos e o estudo de alguns metais de transição como o CoO e relataram que a coordenação do boro se altera significativamente o que pode ser percebido nas bandas de absorção. De acordo com a Figura 34, pode ser observado uma grande formação de BO⁴, o que confirma a mudança de coordenação. Porém, nas bandas de 1342 e 1595 cm⁻¹, como observado na Tabela 11 ocorre uma grande percentagem de vibração.

Em alguns trabalhos, é observado uma vibração específica da ligação Co-O na região de 553-564 cm⁻¹, o que não pode ser observado nesse trabalho devido ao alcance feito pelo equipamento no tipo de amostra utilizada⁵⁴. Como visto em outros trabalhos, o aumento de óxidos alcalinos, faz com que ocorra uma formação maior de grupos BO₄^{54, 55}.

Posição Observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹) [Ref.(45)/(16)]	Atribuições
691-699	704 / 702	Vibração de flexão de B - O - B
909-1058	940, 1021 / -	Alongamento simétrico de B-O e das unidades BO ₄
1231	- / 1232	Vibração de alongamento das unidades (BO ₃) ³⁻ em cadeias meta e ortoboratos
1342-1595	1336, 1604 /1550	Vibrações de alongamento das unidades(BO ₃) ³⁻

Tabela 10 -	Tipos de	vibrações no	IR de diferent	es números de	onda referentes ad	o vidro Co
-------------	----------	--------------	----------------	---------------	--------------------	------------

4.8.5 Vidro dopado com Níquel (Ni)

Para Rao²³, a análise de infravermelho são divididas em 4 regiões de frequência distintas, que são de 400 a 550 cm⁻¹, 600 a 800 cm⁻¹, 1200 a 1600 cm⁻¹ e de 800 a1200 cm⁻¹, em seu trabalho, as mudanças ocorrem próximo a 700, 1000 e 1400 cm⁻¹ o que coincide com bandas de vibrações observadas no vidro BZP+NiO, como observado na Tabela 11. Uma banda observada é a de 1233 cm⁻¹ que foi relatada na literatura como sendo da vibração Zinco Borato²³. De acordo com a Figura 34, o vidro com níquel tem uma menor formação de BO₄ e uma maior formação de BO₃, o que pode ser dito que não ocorre uma maior mudança na coordenação como para outros vidros.

Posição Observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹) [Ref.(24)/(16)]	Atribuições
697	708 / 702	Vibração de flexão de B - O - B
904, 1020, 1101	922, 1025, 1068 / 930	Vibração simétrica de alongamento de B-O nas unidades BO₄
1233	1230 / 1281	Vibração de Zinco Boratos / Vibração de alongamento B – O das unidades (BO ₃) ³⁻
1349-1446	1340, 1458 / -	Vibrações de estiramento de unidades (BO ₃) ³⁻ de anéis boroxol

Tabela 11 - Tipos de vibrações no IR de diferentes números de onda referentes ao vidro Ni

4.8.6 Vidro dopado com Cobre (Cu)

De acordo com Thulasiramudu⁴⁹, para os vidros boratos, sua estrutura, em forma de vidro tem rede de BO₃ em forma de triângulos.

Na amostra de vidro dopado com Cu ocorre uma maior formação de BO₄ do que no vidro BZP, como sugerido na Figura 34. Percebe-se, através da Tabela 12, que as bandas relacionadas são em 863-940 cm⁻¹ e em 1077 cm⁻¹ e suas atribuições são alongamento da ligação de B-O nas unidades BO⁴⁻ presença de unidades diborato e tetraborato como percebido por Moustafa⁵⁵. Também nesse trabalho, a presença de óxidos altera a banda de vibração formando diferentes grupos estruturais. Nesse caso o óxido modificador é um MT, o

CuO, que altera a coordenação do vidro para quatro devido a presença dos íons de oxigênio introduzidos ⁵⁵.

Posição	Posição relatada	Atribuições
Observada (cm ⁻¹)	(cm ⁻¹) [Ref.(25)/(51)]	
696	700,720 / 685	Vibração de flexão de B - O - B
863-940,1077	900/880-1050, 950-1000	Alongamento da ligação de B-O nas unidades BO ⁴⁻ presença de unidades diborato e tetraborato
1222,1265	1200-1600 /1200- 1500	Alongamento da ligação B-O das unidades Trigonais BO_3
1348	1330 / 1375	Vibrações deestiramento de unidades (BO ₃) ³⁻ em cadeias de metaborato eortoborato

Tabela 12 - Tipos de vibrações no IR de diferentes números de onda referentes ao vidro Cu

4.8.7 Vidro dopado com Cádmio (Cd)

Nos picos referentes a máximos entres 696-697cm⁻¹, na amostra dopadas com CdCl₂, de acordo com a Tabela 13 e relacionadas com os 2 picos característicos dados pela Figura 34, é percebido uma menor formação de grupos BO₃ comparada com todos os outros vidros até mesmo ao vidro BZP (sem MT). Pode-se perceber que a percentagem de formação de BO₄ é próxima ao vidro BZP. Na literatura foi encontrado trabalho em que faz o estudo de Zn e CdO o qual aparece uma vibração característica na banda de 840 cm⁻¹ o que sugere a formação de coordenação tetraédrica para o Cd²⁶. Nesse mesmo trabalho, Rani sugere que com a diminuição de Cd, ocorre a diminuição de unidade BO₃²⁶.

Posição Observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹) [Ref.(25)/(52)]	Atribuições
696-697	696, 698 / 705	Vibração angular de B - O – B em anéis boroxol / Cadeia metaborato
858	- / 840	Pentaboratos
954, 1088	951 / 1020	Vibração assimétrica de estiramento das ligações B-O em unidades BO ₄
1231	- / 1260	Vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO ₃
1347	1345 / -	Modos assimétricos deestiramento dos triângulos boratos (BO ₃) ³⁻



Figura 34 – Áreas porcentuais de formação na rede do vidro borato. Com R^2 ≈ 0,999

De acordo com a Figura 31, o vidro BZP tem menos índice de microdureza devido a formação de unidades BO₃, como mostrada na Figura 34 e menor percentagem de formação de unidades BO₄. O vidro Mn, tem maior percentagem de formação de unidades BO₄. Para o vidro dopado com CdCl₂, ocorre a menor percentagem de formação de unidades BO₃ e baixa percentagem de BO₄, porém, ocorre maior vibração de flexão na rede borato.

Capítulo V – Conclusão

Capítulo V 5 Conclusão

Neste trabalho desenvolveu-se uma nova formulação vítrea que não apresenta o fenômeno de cristalização. A composição [50B₂O₃– 15ZnO – 10PbO – 8MgO – 6K₂O – 2Al₂O₃ – 2Nb₂O₅ – 5Si₂O – 2Na₂O] %wt pura e dopada com 0,1%mol de íons de metais de transição (MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂), foram preparadas em forno elétrico de atmosfera aberta usando cadinho de platina e caracterizadas usando de diferentes técnicas físicas. A temperatura de transição vítrea para as diferentes amostras foi de (510±3)°C. A densidade da matriz vítrea BZP foi de 2,76 g/cm³ e esse valor é superior ao encontrado por Rojas⁶ em outra composição de vidro borato multicomponente desenvolvida no grupo de pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP. Alterações na estrutura vítrea decorrente da adição de óxidos de metais de transição foi confirmada por meio de medidas ópticas e de microdureza Vickers. O vidro BZP sem dopante, apresentou alto índice de transição apresentaram bandas específicas na região do vísivel.

É importante destacar que a matriz BZP desenvolvida não cristaliza e tem potencial para uso como substrato para filmes finos, uso como janela óptica e, quando dopada, como filtro óptico.

Capítulo VI - Trabalhos Futuros

Capítulo VI

6 Trabalhos Futuros

A partir do desenvolvimento deste trabalho, novas técnicas para caracterização estrutural e física, podem ser utilizadas, como FTIR e Raman. Novas análises de Raman e FTIR são importantes e necessárias para investigar cada componente da matriz e sua característica como formador de rede.

Para a matriz vítrea, seria interessante fazer um estudo de como se comportam alguns compostos, como por exemplo, o PbO, para verificar se ele é formador ou modificador vítreo. Para isso, a indicação é a variação da concentração do mesmo, objetivando mudanças na estrutura da rede borato.

Também uma possível mudança na concentração de dopante (metal de transição), alterará a estrutura da matriz, sendo, por esse motivo, um estudo de grande importância.

Através de outras técnicas, como a fluorescência, pode-se perceber a utilização desse material em luminescência. A partir da seleção dos vidros, deve ser feita uma variação da concentração do dopante (MT) repetindo, então, algumas caracterizações já feitas neste trabalho. Principalmente o aumento da concentração no vidro de Ni, para perceber o comportamento de sua simetria.

Para a continuação do estudo dos metais de transição, a utilização de outros elementos torna-se de extrema importância para suas potenciais aplicações. Os outros elementos, não estudados junto a essa matriz vítrea, mas que são hoje, estudados na composição de outros vidros, são: Ti, V, Cr e Zn.

REFERÊNCIAS

- LAKSHMANA RAO, J.; SIVARAMAIAH, G.; GOPAL, N.O. EPR and optical absorption spectral studies of Cu2+ ions doped in alkali lead tetraborate glasses. Physica B: condensed matter, v.349, n.1-4, p.206-2013, 2004.
- BRAJATO, P. Síntese e caracterização do sistema vítreo B₂O₃ BaO SiO₂ Al₂O₃. 2010. 108p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- SHELBY, J.E. Introduction to glass science and technology 2nded. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.
- FEITOSA, C.A.C. Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂ BaO B₂O₃.
 2004. 187p. Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- NOVATSKI, A. Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺. 2009. Tese (Doutorado)

 Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- ROJAS SILVA, S. Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB₄O₇ CaB₂O₄ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 7. ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, p.11, fev. 2001. Edição especial.
- BROCHETON, Y.S. Glass articles and process for making the same. EP 1 894 899 A1, 05.03.2008, 2006, Pavlushkina T, Morozova I. *Development of low-melting glasses for decorating facing materials.* Glass and Ceramics. 2010; 67 (3):86-88.
- COSTA JUNIOR, P.R. Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema P₂O₅ B₂O₃ – CaO – TiO₂. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2009.
- 10. VARSHNEYA, A.K. Fundamentals of inorganic glasses. San Diego: California, 1994.
- 11. LI, J. et al. Optical bistability for ZnO–Nb₂O₅–TeO₂ glasses. **Optical Materials**, v.25, n.4, p.401-405, 2004.
- 12. CICEO-LUCACEL, R.; ARDELEAN, I. FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v.353, n.18-21, p.2020-2024, 2007.
- 13. CHENG, Y. et al. Structure and crystallization kinetics of PbO–B2O3 glasses. Ceramics International, v.33, n.7, p.1341-1347, 2007.
- 14. KHOT'KO, N.M.; BOBKOV, S.A. Low-melting glasses based on borate systems. Lass and , Ceramics, v.61, n.5-6, p.175-17, 2004.
- 15. FERREIRA, F.A.S. Preparação de vidros boratos dos sistemas 50B₂O₃ 15PbO (35-x)Li₂O xNa₂O e 50B₂O₃ 15PbO (35-x)LiF xNaF e determinação do efeito dos alcalinos múltiplos.

2010. 85p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

- 16. VOGEL, W. **Glass chemistry**. 2nded. Berlin: Germany Springer-Verlag, 1994.
- 17. PADILHA, A.F. Materiais de engenharia-microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2000.
- 18. ARAUJO, E.B. Vidro: uma breve história. Técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.19, p. 5, 1997.
- SHKROB, I.A.; TADJIKOV, B.M.; TRIFUNAC, A.D. Magnetic resonance studies on radiationinduced point defects in mixed oxide glasses. I. Spin centers in B2O3 and alkali borate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v.262, n.1-3, p.6-34, 2000
- ARANHA, C.P. Estudo das propriedades microestruturais e ópticas dos vidros BaO-BaF₂-B₂O₃.
 2011. 70p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.
- 21. MUSTAFA ALAJERAMI, Y.S. et al. The Effect of CuO and MgO impurities on the optical properties of lithium potassium borate glass. **Physica B**: condensed matter, v.407, n.13, p.2390-2397, 2012.
- DANTAS NOELIO, O. et al. Effect of Fe2O3 concentration on the structure of the SiO2–Na2O– AI2O3–B2O3 glass system. Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy, v.81n n.1, p.140-143, 2011.
- RAO, T.R. et al. Mixed alkali effect and optical properties of Ni²⁺ doped 20ZnO+xLi₂O + (30-x)Na₂O+50B₂O₃ glasses. Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy, v.79, n.5, p.1116-1122, 2011.
- LAKSHMINARAYANA, G.; BUDDHUDU, S. Spectral analysis of Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺: B₂O₃–ZnO–PbO glasses. Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy, v.63, n.2, p.295-304, 2006.
- THULASIRAMUDU A., BUDDHUDU S. Optical characterization of Mn²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ ions doped zinc lead borate glasses. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, v.102, p.212-227, 2006.
- RANI, S. et al. Effect of ZnO/CdO on the structure and electrical conductivity in Li₂O·MO·Bi₂O3·B₂O₃ glasses (M=Zn, Cd). Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.69, n.7, p.1855-1860, 2008.
- SAGGIORO, B.Z. Caracterização de superfícies de vidros expostas a vapores de KNO₃. 2005.
 128p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2005.
- 28. RUSSELL, J.B. Química geral. 2.ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2009.
- 29. NASSAU, K. The Physics and chemistry of color. New York: John Wiley, 2001.
- SOUZA, J.E. Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B₂O₃-PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea. 2010. 166p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

- 31. LÆGSGAARD, J.; STOKBRO, K. Local chemistry of Al and P impurities in silica. **Physical Review B**, v.61, n.19, p.12590-12593, 2000.
- 32. JANA, S.; KARMAKAR, B.; KUNDU, P. Unusual visible absorption in high PbO lead borate glass. Materials Science-Poland, v.25, n.4, p.1127-1134, 2007.
- 33. BOBKOVA, N.; KHOT'KO, S. Zinc oxide in borate glass-forming systems. Glass and Ceramics, v.62, n.5, p.167-170, 2005.
- 34. SHAABAN, M.H. Structure and electrical conductivity relaxation studies of Nb₂O₅-doped B₂O₃-Bi₂O₃-LiF glasses. Journal of Materials Science, v.47, p.5823-5832, 2012.
- 35. WENDHAUSEN, A.P.; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Florianópolis: UFSC, 2004. Apostila.
- BERGER-SCHUNN, A. Pratical color measument a primer for the beginner a reminder for the expert. New York: Wiley-Interscience, 1994.
- 37. MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v.4, n.1-6, p.11-18, 1999.
- 38. ARAÚJO, V.D. Síntese e caracterização estrutural, morfológica e óptica de partículas de PbCrO₄ Pb₂CrO₅ e sua dispersão em SiO₂. 2009. 95p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 39. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1327-03**: Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics. Philadelphia, 2003.
- 40. KATON, J.E. Infrared microspectroscopy: a review of fundamentals and applications. **Micron**, v.27, n.5, p.303-314, 1996.
- 41. ATKINS, P.; DE PAULA, J. Físico química. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v.1.
- 42. KASHIF, I. et al. The Role of lead oxide on structural and physical properties of lithium diborate glasses. Journal of Alloys and Compounds, v.539, p.124-128, 2012.
- TERCZYNSKA-MADEJ, A.; CHOLEWA-KOWALSKA, K.; LACZKA, M. The Effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions. Optical Materials, v.32, n.11, p.1456-1462, 2010.
- TERCZYŃSKA-MADEJ, A.; CHOLEWA-KOWALSKA, K.; LACZKA, M. Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses. **Optical Materials**, v.33, n.12, p.1984-1988, 2011.
- SINGH, S.P. et al. EPR, FTIR, optical absorption and photoluminescence studies of Fe2O3 and CeO2 doped ZnO–Bi2O3–B2O3 glasses. Journal of Alloys and Compounds, v.493, n.1-2, p.256-262, 2010.
- 46. DENISOV, I.A. et al. Linear and nonlinear optical properties of cobalt-doped zinc aluminum glass ceramics. Journal of Applied Physics, v.93, p.3827-3831, 2003.

- SUZDAL, N.V.; PROKHORENKO, O.A.; KHALILEV, V.D. Absorption spectra of cobalt-tinted alkaliborate glasses. Glass and Ceramics, v.60, n.3, p.71-74, 2003.
- 48. RAO, G.S. et al. Spectroscopic studies of lead arsenate glasses doped with nickel oxide. Journal of Non-Crystalline Solids, v.357, n.3, p.1130-1135, 2011.
- THULASIRAMUDU, A.; BUDDHUDU, S. Optical characterization of Cu²⁺ ion-doped zinc lead borate glasses. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, v.97, n.2, p.181-194, 2006.
- 50. RAO, T.R. et al. Physical and spectral investigations of Cu²⁺ -doped alkali zinc borate glasses. **Applied Magnetic Resonance**, v.40, n.3, p.339-350, 2011.
- 51. SEBASTIAN, S.; KHADAR, M.A. Optical properties of 60B₂O₃-(40-x)PbO-xMCl₂ and 50B₂O₃-(50x) PbO-xMCl₂ (M = Pb, Cd) glasses. **Bulletin of Materials Science**, v.27, n.2, p.207-212, 2004.
- 52. SOLIMAN, A.A.; SAKR, E.M.; KASHIF, I. The Investigation of the influence of lead oxide on the formation and on the structure of lithium diborate glasses. **Materials Science and Engineering**, v.158, n.1-3, p.30-34, 2009.
- 53. MORTEN, M.S. et al. Impact of network topology on cationic diffusion and hardness of borate glass surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v.133, n.15, p.154509-154514, 2010.
- 54. RAO, T.R. et al. Correlation between physical and structural properties of Co2+ doped mixed alkali zinc borate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v.357, n.18, p.3373-3380, 2011.
- 55. MOUSTAFA, Y.M. et al. Structural properties of V₂O₅-Li₂O. B₂O₃ glasses doped with copper oxide. Journal of Non-Crystalline Solids, v.194, n.1-2, p.34-40, 1996.