Síntese e caracterização de materiais vítreos de composição $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLiF

Agnaldo Garcia

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

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

OK

São Carlos

2006

Garcia, Agnaldo

"Síntese e Caracterização de Materiais Vítreos de Composição $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLiF"

Agnaldo Garcia – São Carlos, 2006

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, 2006 – páginas: 70
Área: Desenvolvimento, Caracterização e aplicação de materiais
Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

1. Materiais Vítreos;
I. Título

Universidade de São Paulo
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal 369 – 13560-970 – São Carlos – SP – Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ***AGNALDO GARCIA****, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18/12/2006.*

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. José Fabian Schneider – IFSC/USP

Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues – UFSCar

"O desejo sincero e profundo do coração é sempre realizado; em minha própria vida tenho sempre verificado a certeza disto".

Mohandas Gandhi

Dedico este trabalho à minha esposa Débora e aos meus filhos Isaque, Rebeca e Suellen.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela orientação, paciência e apoio sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes pelos valorosos conselhos e ensinamentos que ajudaram a enriquecer o conteúdo deste trabalho.

Aos professores Dr. José Fabian Schneider e Dr. José Pedro Donoso do IFSC-USP, São Carlos pela colaboração nas medidas e análises de RMN.

Ao Ms. Eng. Luis Carlos Caraschi pela valiosa ajuda no desenvolvimento do dispositivo experimental.

Às secretárias Erica e Mirian pela atenção e amizade dispensadas e os deliciosos cafezinhos das manhãs e tardes.

Aos técnicos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, grandes profissionais e amigos Dr. Marcello Andreeta, Dra. Maria Inês Basso Bernardi, Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo (corinthiano doente, como eu), Manoel Roncon (Manéco), pela inestimável solicitude, apoio e amizade.

Ao amigo desde a época da graduação, Marcos Semenzato (Marcão) pelo incentivo e apoio inestimável nas horas difíceis.

Ao amigo Ezequiel (Zezé) cujas orientações valorosas e discussões contribuíram grandemente para o conteúdo deste trabalho.

Aos amigos do GCCMC, brasileiros ou estrangeiros, ausentes ou presentes: Lauro, André, Seila, Davi, Eduardo, Ronaldo, Max, Yuri, Pérson, Renato, Alexandre, João, Rodrigo, Val, Ariane, Cristiane, Arian e Waldir pela solidariedade, companheirismo e bons momentos que passamos juntos.

À Wladerez e Cristiane por sua imensa boa vontade e dedicação.

À todos os meus colegas de trabalho da E.E. "Dr. Pirajá da Silva" pelo carinho, apoio e amizade dispensados.

À Secretaria da Educação do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Ao meu querido tio, poeta e compositor, Sidiko Garcia que me inspirou a buscar os meus sonhos e objetivos.

À minha querida mãe Maria Aparecida e ao meu saudoso pai Antonio José Garcia que sempre me apoiou e incentivou de todas as formas.

À minha esposa Débora, meu porto seguro e aos seres que mais amo neste mundo; meus filhos Isaque, Rebeca e Suellen.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTE(

Sumário

Agradecimentos v

Sumário vi

Lista de Figuras viii

Lista de Tabelas xi

Lista de Abreviaturas xii

Lista de Símbolos xiii

Resumo xv

Abstract xvi

Capitulo 1. Introdução 1

Capitulo 2. Estado Vítreo e Revisão Bibliográfica 4

2.1 Estado Vítreo 4
2.2 Revisão Bibliográfica 6
2.2.1 Propriedades estruturais dos vidros a base de óxido de chumbo e boro 6
2.2.2 Propriedades elétricas dos vidros a base de óxido de chumbo e boro 12

Capitulo 3. Materiais e Métodos 14

3.1 Preparação das Amostras Vítreas 14
3.2 Técnicas de Caracterização Utilizadas 15
3.2.1 A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 15
3.2.2 A técnica de Difratometria de Raios X (DRX) 16
3.2.3 Determinação da densidade 17
3.2.4 Analise da composição química através da técnica de ICP (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente) 18
3.2.5 A técnica de Espectroscopia Raman 18
3.2.6 A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 19
3.2.6.1 Introdução 19
3.2.6.2 Equipamento utilizado nas medidas de RMN e análise de dados 25
3.2.7 A técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa 26
3.2.7.1 Impedância em um circuito RC paralelo 26
3.2.7.2 O modelo RFEB – "Random Free Energy Barrier" para materiais vítreos 31
3.2.7.3 Condições de medida 32

Capitulo 4. Resultados e Discussão 34

4.1 Obtenção das Amostras Vítreas 34
4.2 Análise dos Resultados de Análise Térmica 36
4.3 Análise das Medidas de Densidade 39
4.4 Análise dos Resultados das Medidas de Espectroscopia Raman 41
4.5 Análise dos Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 44

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

4.6 Análise das Medidas de Impedância Complexa 45
4.6.1 Resultados das medidas de condutividade elétrica ac 46
4.6.2 Medida da condutividade elétrica em função da temperatura 50

5. Conclusões 55

Referências Bibliográficas 57

Anexo I. Descrição do Dispositivo para Demonstração da Condutividade Elétrica em Vidros Condutores para Alunos do Ensino Médio 61

Anexo II 64

A2.1 Uma Breve História do Vidro 64
A2.2 O vidro no Brasil 67
A2.3 O vidro e os Instrumentos Ópticos 68
A2.4 O Vidro na Era Moderna 69

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura de um vidro e de um material cristalino de mesma composição (Avansi, 2006). 5

Figura 2 - Estrutura de anéis de boroxol em um vidro B_2O_3 (Shelby, 1997). 7

Figura 3 - Estruturas com pontes Pb-O-B (a) e Pb-O-Pb (b) formadas após adição de PbO ao vidro B_2O_3. 8

Figura 4 - Grupos estruturais observados para diversas composições de vidros borato. As linhas pontilhadas nos íons oxigênio indicam que estes são do tipo pontantes (Meera, 1990). 9

Figura 5 - Estruturas com pontes Pb-F-B (a) e Pb-F-Pb (b) formadas após a substituição do íon fluor pelo íon oxigênio na rede vítrea B_2O_3. 10

Figura 6 - Curva típica de uma medida de DSC de um material vítreo mostrando os processos térmicos de transição vítrea, de cristalização e de fusão e a forma adotada na determinação dessas temperaturas.. 16

Figura 7 - Diagrama de RMN de baixa resolução (Atkins, 2006) 23

Figura 8 - (A) Representação esquemática mostrando a rotação em torno do ângulo de 54,74° em relação a um campo magnético (técnica de ângulo mágico ou MAS) e (B) comparação entre um espectro de baixa resolução (a) e decorrente da técnica MAS (b). 24

Figura 9 – Rotação macroscópica da amostra em torno do ângulo β em relação ao campo magnético H_0. 25

Figura 10 – Associação em paralelo de um resistor (R) e um capacitor (C). 27

Figura 11 – Diagrama de Nyquist esquematico onde a resistência R corresponde ao diâmetro do semicírculo. 28

Figura 12 - Circuito equivalente tipo ZARC-Cole compatível para as amostras com apenas um semicírculo no plano complexo e expressão matemática para este ajuste. 29

Figura 13 - Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos. 30

Figura 14 - Circuito equivalente utilizado para ajuste das amostras que apresentam diagrama complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos. 30

Figura 15 - Esquema descrevendo o modelo simétrico de hopping (random barrier model) em uma dimensão. As setas indicam as duas possibilidades de salto para o portador de carga mostrado. O termo

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTE
INFORMAÇÃO

simétrico refere-se ao fato de a proporção de saltos para frente ou para trás é a mesma através de uma barreira (Dyre, 2000)..... 31

Figura 16 - (a) Sistema de medida de impedância composto pelo Solartron (1), microcomputador (2), forno (3) e célula de medida (4). (b) Detalhe da célula de medida. 32

Figura 17 - Fotografia das amostras vítreas (a) BPLF0 e (b) BPLF45 35

Figura 18 - Difratograma de raios X dos vidros BPLF submetidos a um tratamento térmico a 300°C. ... 35

Figura 19 - Medidas de DSC das amostras vítreas BPLF. 36

Figura 20 - Medidas de DSC das diferentes composições vítreas mostrando em detalhe a região de temperatura de transição vítrea. 36

Figura 21 - Medidas de DSC das diferentes composições vitreas mostrando em detalhe a região de cristalização das amostras BPLF de 0 a 20 (a) e BPLF 25 a 40 (b) 37

Figura 22 - Difratogramas de raios X das amostras vítreas BPLF após tratamento térmico a 510°C durante 5 horas. 39

Figura 23 - Comparação dos valores de densidade obtidos pelo princípio de Arquimedes e através das medidas geométricas e da massa das amostras vítreas. A barra de erro corresponde as medidas geométricas. 40

Figura 24 - Espectros Raman das amostras BPLF. 41

Figura 25 - Espectro de absorção Raman das amostras vítreas BPLF 0, 20 e 40. 42

Figure 26 - Espectros ^{11}B-MAS spin-echo e respectivas simulações das amostras vítreas (a) BPLF0, (b) BPLF20, (c) BPLF40. Circulo: experimental. Linha contínua: simulação. Linhas pontilhadas: átomo de boro em coordenação trigonal. Linhas tracejadas: átomo de boro em coordenação tetraédrica. 44

Figura 27 - Diagrama de impedância da amostra vítrea BPLF15 obtido a temperatura de 330 °C. A linha contínua representa o ajuste utilizando o circuito equivalente. 46

Figura 28 - Diagramas de impedância das amostras vítreas BPLF 20, 30 e 40 obtidos em três diferentes temperaturas. 47

Figura 29 - Diagrama de Argand da amostra vítrea BPLF45 obtido a temperatura de 200°C. A curva contínua representa o ajuste utilizando um circuito equivalente. 48

Figura 30 - Diagrama de impedância da amostra BPLF50 medido a 290°C. A linha contínua foi obtida utilizando o modelo de circuito equivalente. A linha tracejada mostra a deconvolução do espectro. 49

Figura 31 - Difratogramas de raios X da amostra BPLF50: (A) amostra obtida após fusão; (B) amostra submetida a medida elétrica a 290°C e (C) amostra submetida a tratamento térmico a 510 °C durate 5h. 49

Figura 32 - Microscopia óptica das superficies da amostra BPLF50 submetidas a medida elétrica mostrando lados opostos (a) e (b) das faces em contato com os eletrodos. 50

Figura 33 - Diagrama de impedância complexa da amostra BPLF25 obtido a diferentes temperaturas. 51

Figura 34 - Variação da condutividade das amostras BPLF em função da temperatura. 51

Figura 35 - Variação do log da condutividade elétrica à 330 °C em função da quantidade de LiF. 53

Figura 36 - Dispositivo construido com a finalidade de demonstrar o processo de condutividade elétrica em vidros condutores. 62

Figura 37 - Medida da Resistência elétrica da amostra BPLF40 para duas temperaturas utilizando o dispositivo experimental da Figura 34. 63

Figura 38 - Artefatos e produção do vidro Egípcio. 65

Figura 39 - Processo de centrifugação para produção do vidro plano. Imagens retiradas do livro "The Corning Glass Center". 66

Figura 40 - primeiro telescópio refletor inventado por Isaac Newton. 69

Lista de Tabelas

Tabela I - Identificação das diferentes composições vítreas e a massa de cada um dos componentes utilizada na preparação das amostras vítreas. *14*

Tabela II - Resultado da análise química para os íons Pb, B e Li das amostras BPLF comparado com os valores nominais. *34*

Tabela III - Valores de Tg, Tx e estabilidade frente a devitrificação (ΔT) dos vidros BPLF. As medidas de Tx em asterisco foram tomadas a partir do primeiro pico de cristalização *38*

Tabela IV - Composição nominal, densidade e volumes molares dos vidros BPLF. *40*

Tabela V - Energias de vibração e atribuições das bandas Raman das amostras BPLF vítreas. *43*

Tabela VI - Parâmetros de interação e da fração dos sítios de boro obtidos a partir da simulação dos espectros RMN do elemento ^{11}B. *45*

Tabela VII – Condutividade elétrica e energia de ativação das amostras BPLF *52*

Tabela VIII - Comparação da condutividade elétrica de alguns vidros boratos e silicatos com relação a condutividade elétrica da amostra vítrea BPLF40 deste trabalho à 100°C. *53*

Tabela IX – Resistência e condutividade elétrica para duas medidas de temperatura média da amostra BPLF 40 realizadas através do dispositivo *63*

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Lista de Abreviaturas

ac – corrente alternada

dc – corrente contínua

CPE – Constant Phase Element – Elemento de Fase Constante

DE – Distributed Element – Elemento Distribuído

RFEB - Random Free Energy Barrier

DSC – Differential Scanning Calorimetry – Calorimetria Exploratória Diferencial

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Tg - Temperatura de transição vítrea

Tf - Temperatura de fusão

Tx - Temperatura de cristalização

NBOs - Non Bridgen Oxigens – Oxigênios não ligados

BOs - Bridgens Oxigens – Oxigênios ligados

NB - Ânion não ligado

NMR-MAS – Nuclear Magnetic Ressonance Magic Angle Spinning - Espectroscopia de Ressonância

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Magnética Nuclear pôr Ângulo Mágico

DRX - Difratometria de Raios X

ICDD – International Center for Diffraction Data

T – Temperatura

Vm – Volume Molar Vítreo

Vc – Volume Molar Cristalino

ES – Ecos de Spin

IV - Infravermelho

Lista de Símbolos

BPLF0	*$50B_2O_3$-50PbO*
BPLF5	*$50B_2O_3$-45PbO-5LiF*
BPLF10	*$50B_2O_3$-40PbO-10LiF*
BPLF15	*$50B_2O_3$-35PbO-15LiF*
BPLF20	*$50B_2O_3$-30PbO-20LiF*
BPLF25	*$50B_2O_3$-25PbO-25LiF*
BPLF30	*$50B_2O_3$-20PbO-30LiF*
BPLF35	*$50B_2O_3$-15PbO-35LiF*
BPLF40	*$50B_2O_3$-10PbO-40LiF*
BPLF45	*$50B_2O_3$-5PbO-45LiF*
BPLF50	*$50B_2O_3$-50LiF*
N^4	*fração de coordenação tetraédrica*
ΔT	*estabilidade vítrea*
Ea	*energia de ativação aparente*
τ	*tempo de relaxação*
V	*tensão elétrica*
I	*corrente elétrica*
R	*resistência elétrica*
ω	*freqüência angular*
f	*freqüência do sinal*
V*	*tensão aplicada*
*I**	*corrente de resposta*
φ	*ângulo de fase*
Z	*impedância*
σ*	*condutividade elétrica*
A	*área*
L	*comprimento*
C_0	*capacitância da célula de medida vazia*
C	*capacitância*
i	*operador imaginário*
k_B	*constante de Boltzmann*
ZARC	*circuito equivalente*
d	*densidade*
d_0	*densidade da água*
B	*campo magnético*
RC	*circuito composto de um resistor e um capacitor ligados em paralelo*

efg	*gradiente de campo elétrico*
^3B	*boro com coordenação três*
^4B	*boro com coordenação quatro*
V	*volume*
S	*entropia*
H	*entalpia*
DH/dt	*fluxo de calor*
θ	*ângulo de descentralização*
χ	*acoplamento quadrupolar*
δ	*deslocamento químico*
η	*assimetria do tensor*
ρ	*resistividade*

Resumo

Esse trabalho descreve a caracterização térmica, estrutural e elétrica do sistema vítreo $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLiF com x variando de 0,0 a 50,0. A técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada na determinação das temperaturas características. A difratometria de raios x foi utilizada na detecção e identificação de fases cristalinas originadas durante a síntese ou durante o processo de aquecimento das amostras. As técnicas de espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram utilizadas na obtenção de informações estruturais da ordem a curto alcance em função da composição das amostras. A técnica de espectroscopia de impedância complexa foi utilizada na determinação das condutividades elétrica em função da quantidade de LiF e da temperatura. Amostras vítreas sem a presença de fases cristalinas foram obtidas para composições contendo no máximo 40 mol % de LiF. Através da análise da medida de densidade, foi possível constatar que o aumento da quantidade de LiF leva a formação de uma estrutura mais aberta. A análise do espectro Raman das amostras vítreas mostrou que com o aumento da concentração de LiF, ocorre uma mudança significativa nas unidades estruturais borato presentes nas amostras. Na amostra vítrea contendo 40 mol% de LiF observou-se a existência de uma superunidade estrutural formada por diferentes unidades borato. Apesar dessa variação das unidades borato, as medidas de RMN do ^{11}B mostraram que a razão entre as unidades trigonal BO_3 e tetraédrica BO_4 permanece praticamente constante em todo intervalo de composição analisada. A condutividade elétrica aumenta à medida que a concentração de LiF aumenta devido ao aumento do numero de portadores de carga. A 330°C uma condutividade de $3,55 \times 10^{-5}$ S/cm foi medida para a amostra contendo 40 mol % de LiF. Utilizando as amostras contendo 40 e 45 mol% de LiF preparadas e caracterizadas durante a realização desse trabalho, foi possível construir um dispositivo para ser utilizado na demonstração do processo de condução elétrica em materiais vítreos condutores para alunos do ensino médio.

Abstract

This work describes the thermal, structural and electric characterization of $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLiF glass system with x varying from 0,0 to 50,0. The differential scanning calorimetry (DSC) technique was used to determine the glass transition and the crystallization temperatures. The X-ray diffraction technique was used to detect and in the [illegible]cation of the crystallized phases present on the glassy samples after the melt [illegible]d during the heating. The Raman spectroscopy and the Nuclear Magnetic Resonance techniques were used in order to verify the structural changes induced by the substitution of PbO by LiF on the anionic borate units and on the BO_3/BO_4 species ratio. The impedance complex spectroscopy technique was used to evaluate the variation of the [illegible]cal conductivity and activation energy as a function of the LiF content. Homog[illegible]s glassy sample containing less than 45 mol % of LiF without any trace of crystallization were obtained. The analysis of the Raman spectra shows that as the amount of LiF increases the concentration of anionic borate species changes and that these changes are an indicative of the formation of B-F bonds. However, according to the ^{11}B NMR data, these structural rearrangement should be of such nature that the ratio $^{[3]}B/^{[4]}B$ is nearly invariant. As expected, the electrical conduction increases as the amount of LiF increases because the number of carriers increases. At 330°C, the conductivity varies from 3.93×10^{-10} (S/cm) for the sample without LiF to 3.55×10^{-5} (S/cm) for the sample containing 40 mol % of LiF. The activation energy (E_a) varied respectively from 1.55 eV to 0.97 eV. Using the glassy samples with 40 and 45 mol% of LiF, we could built a set up that can be used to demonstrate the electrical conduction process on glass materials to high school students.

Capitulo 1. Introdução

Em condições normais de temperatura e pressão, as maiorias dos materiais vítreos apresentam propriedades físicas características de um material isolante. Entretanto, pesquisas realizadas no final do século XIX já haviam mostrado a possibilidade de se preparar vidros que apresentavam uma condutividade elétrica relativamente alta (10^{-2} (.cm)$^{-1}$), mesmo a temperatura ambiente (Ingram, 1985).

O primeiro registro de um estudo sobre a condutividade destes materiais data de 1884 quando Warburg demonstrou a existência da condutividade dos íons Na^+ em um vidro que separava duas amálgamas de sódio. Entre as décadas de 60 e 70 do século passado, estas pesquisas se intensificaram na busca de materiais sólidos que pudessem ser utilizados no armazenamento e conversão de energia por meio eletroquímico. Entre esses materiais sólidos, destaca-se o uso de materiais vítreos.

Os materiais vítreos à base de lítio tem sido extensivamente estudados devido a sua aplicabilidade como eletrólito sólido (Maia, 2004). Além disso, a descoberta de sistemas que apresentavam uma alta condutividade iônica tornou possível a produção de baterias de estado sólido a partir desses materiais (Malugani, 1980 e Wada, 1983). Essas pesquisas levaram à descoberta de novos materiais vítreos condutores e por conseqüência, à aplicação desses materiais em diferentes dispositivos como, por exemplo, as baterias utilizadas em equipamentos eletrônicos portáteis como os telefones celulares e em dispositivos eletrocrômicos como as janelas inteligentes denominadas de "smart-windows".

O estudo das propriedades físicas e estruturais dos compostos vítreos a base de óxido de chumbo (PbO) e óxido de boro (B_2O_3) teve inicio na década de 60 (Bray, 1963). Esse sistema binário foi extensivamente estudado, por exemplo, pelo fato de que adição de PbO aumenta a durabilidade química do vidro. Posteriormente, um grande número de trabalhos foi desenvolvido com a finalidade de verificar os efeitos da adição de óxidos alcalinos e compostos a base de flúor sobre as propriedades estruturais e elétricas do sistema B_2O_3-PbO (Gressler, 1989; Wang, 1991 e Sokolov, 2002) Esses trabalhos mostraram que a adição de óxidos alcalinos e compostos a base de flúor levava a um aumento significativo da condutividade do material e que sua estrutura apresentava significativas variações em função da composição da amostra.

- Objetivos do presente trabalho

Apesar da grande quantidade de trabalhos desenvolvidos a partir do sistema vítreo $PbO-B_2O_3$ (Bray, 1963; Gressler, 1988; Meera, 1990 e Takaishi, 2000) encontramos na literatura somente um trabalho relacionado ao efeito da adição do composto LiF neste sistema (Rao, 2000). Nesse trabalho, as propriedades elétricas e estruturais foram analisadas para uma série de quatro amostras com ênfase na determinação das propriedades estruturais e elétricas em função da quantidade de PbO não apresentando resultados conclusivos sobre o efeito da adição do composto LiF uma vez que a quantidade desse composto manteve-se constante. Uma descrição mais detalhada dos resultados obtidos por Rao será apresentada no capitulo 2.

Dessa forma, esta Dissertação de Mestrado tem como principal objetivo verificar o efeito da adição do composto LiF nas propriedades estruturais e elétricas do sistema $PbO-B_2O_3$.

Devido aos resultados já obtidos em nosso grupo de pesquisa no estudo das propriedades elétricas e estruturais de sistemas vítreos a base de chumbo e boro (Souza, 2005), a quantidade do óxido de boro foi mantida fixa em 50 mol% e a quantidade de óxido de chumbo variou de 50 a 0 mol % e a de fluoreto de lítio de 0 a 50 mol %. Uma vez que a quantidade de B_2O_3 foi mantida fixa, essa escolha permitirá uma melhor interpretação do efeito da substituição do composto PbO pelo LiF bem como uma comparação mais direta com os resultados previamente obtidos (Rao 2000, Souza 2005).

Assim, serão preparados e caracterizados vidros de composição $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLiF com x variando de 0 a 0,50.

Com a realização deste trabalho pretende-se verificar:

i- Qual o limite para a substituição do PbO pelo LiF?

ii- Qual o efeito da substituição do PbO pelo LiF sobre a temperatura de transição vítrea?

iii-Qual o efeito da substituição do composto PbO pelo LiF sobre as propriedades elétricas?

iv- Qual o efeito sobre as unidades estruturais básicas BO_3 e BO_4 que formam o sistema?

v- Verificar se ocorre a formação de ligações B-F e se é possível observá-la através das técnicas de espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Essa dissertação de Mestrado esta apresentada da seguinte forma:

O capitulo 2 apresenta uma breve introdução ao estado vítreo e uma revisão bibliográfica dos trabalhos encontrados na literatura sobre o estudo estrutural e as propriedades elétricas de alguns sistemas vítreos contendo B_2O_3 e PbO. O capitulo 3

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTEC

descreve a metodologia aplicada na síntese das amostras vítreas e apresenta uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas durante o desenvolvimento desse trabalho. O capitulo 4 apresenta os resultados e as discussões e o capitulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas. O Anexo I apresenta a descrição de um dispositivo para demonstração da condutividade elétrica para alunos do ensino médio e o Anexo II descreve um resumo da história do vidro que será apresentada aos alunos antes da descrição e demonstração do dispositivo acima citado.

Capitulo 2. Estado Vítreo e Revisão Bibliográfica

2.1 Estado Vítreo

Os materiais vítreos mais comuns são aqueles contendo óxido de silício (SiO_2) em sua fórmula química. Entretanto, outros compostos óxidos como, por exemplo, B_2O_3, P_2O_5 e GeO_2 são também comumente utilizados. Dependendo do composto utilizado, os materiais formados apresentam características especiais que os distinguem dos vidros silicatos.

Os materiais vítreos são formados através do resfriamento rápido de um material fundido; da deposição de um vapor; através do processo de secagem de uma solução sol-gel ou pela irradiação de um material cristalino causando uma desorganização em sua estrutura (Shelby, 1997).

Para Elliott (1990) o vidro pode ser definido como "Material amorfo que não possui ordem translacional a longo alcance característica de um material cristalino. O termo amorfo e não cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe o fenômeno de transição vítrea".

Zarzycki (1991) define um material vítreo como "Um sólido não cristalino que exibe o fenômeno de transição vítrea".

De acordo com Shelby (1997), um material vítreo pode ser definido como "um sólido amorfo com completa ausência de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Quaisquer materiais orgânicos, inorgânicos ou metálicos obtidos através de qualquer técnica que apresente o fenômeno de transição vítrea devem ser considerados como vidros".

O fenômeno de transição vítrea pode ser observado através da variação das propriedades termodinâmicas extensivas tais como o volume (V) a entropia (S) ou a entalpia (H) em função da temperatura. A Figura 1 ilustra a variação de volume em função da temperatura de um vidro e de um cristal de mesma composição química.

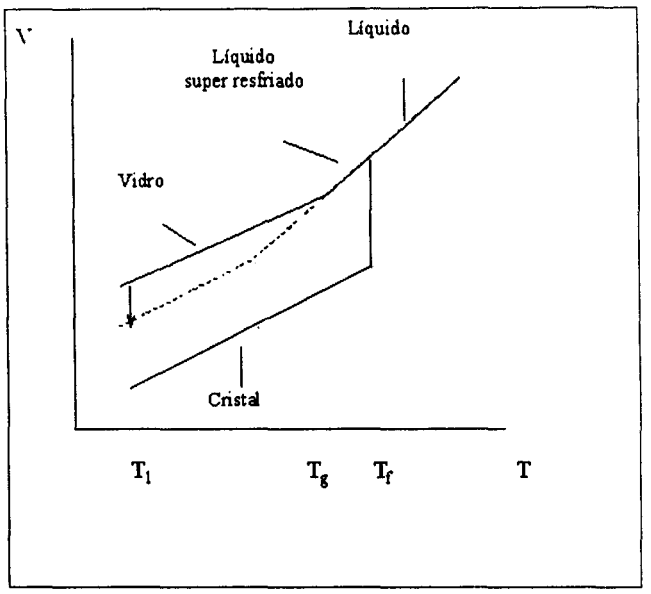


Figura 1 - Ilustração esquemática da variação do volume com a temperatura de um vidro e de um material cristalino de mesma composição (Avansi, 2006).

Partindo de um líquido, duas transições, líquido/cristal ou líquido/vidro, são observadas. Se a taxa de resfriamento for baixa, a cristalização ocorre a partir de T_f, que é a temperatura de fusão. Neste ponto, o volume passa por uma variação abrupta e a medida que a temperatura diminui, observa-se um decréscimo linear do volume. Temos então neste caso uma transição líquido/cristal.

Entretanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorre em T_f. Neste caso, o material é classificado como um líquido super-resfriado. À medida que a temperatura diminui, observa-se um aumento contínuo da viscosidade e em uma determinada temperatura, denominada temperatura de transição vítrea T_g, o líquido apresenta uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} poise. Neste ponto, ocorre uma mudança de fase representada na Figura 1 por uma alteração significativa da inclinação da reta, o comportamento passa a ser quase que paralela à reta de contração do volume do material em sua forma cristalina.

O valor da temperatura de transição vítrea T_g varia com a taxa de resfriamento. Um resfriamento rápido do material causa o deslocamento de T_g para maiores valores de temperatura enquanto que um resfriamento mais lento desloca T_g para valores menores de temperatura. A linha pontilhada, mostrada na Figura 1, ilustra a formação de um vidro onde foi utilizada uma taxa de resfriamento menor que a taxa do vidro representado pela linha contínua, ilustrando a dependência de T_g com o processo

térmico de obtenção do vidro. Por esse motivo, é apropriado falar em um intervalo de transição vítrea.

O material cristalino é caracterizado por um estado de equilíbrio termodinamicamente estável enquanto que o vidro é caracterizado por um estado metaestável, possuindo assim uma energia interna maior do que a do material cristalino. Essa metaestabilidade é ilustrada quando se observa que para uma mesma temperatura T_1, o volume do material cristalino é menor que o do vidro (Elliott, 1990).

O fenômeno da cristalização é uma transformação de fase que ocorre nos vidros quando estes são submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas acima da T_g e menores que T_f. A cristalização é o resultado do processo de nucleação de cristais seguido de seu crescimento. Os núcleos podem ser formados a partir de fragmentos sólidos de impurezas gerando a nucleação denominada heterogênea. Quando não há influência de impurezas, a nucleação é denominada homogênea ocorrendo aleatoriamente com igual probabilidade na superfície como no volume do vidro. A cristalização superficial ocorre principalmente por nucleação heterogênea. Os núcleos cristalinos nesse caso são gerados em defeitos que podem ser formados no processo de preparação da superfície do vidro, como por exemplo, através da preparação da superfície do vidro (corte, polimento, etc) ou através da contaminação da superfície por impurezas com poeira (Muller, 2000).

O processo de devitrificação pode ser utilizado na obtenção de materiais contendo uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas associadas. Quando os cristais estão dispersos no volume da matriz vítrea, o material é denominado uma **vitrocerâmica** (Partridge, 1994). Quando a cristalização ocorre apenas na superfície formando uma camada cristalizada, o material é denominado **vidro com superfície cristalizada** (Ding, 1995).

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Propriedades estruturais dos vidros a base de óxido de chumbo e boro

A estrutura do óxido de boro (B_2O_3) vítreo é composta por unidades triangulares BO_3 que se conectam para formar uma estrutura bidimensional assumindo um caráter tridimensional pelo dobramento das camadas. Uma parte dessas unidades BO_3

é conectada através de ligações B-O-B formando unidades estruturais denominadas de anéis de boroxol ou grupo boroxol. Uma representação dessa unidade estrutural é apresentada na Figura 2.

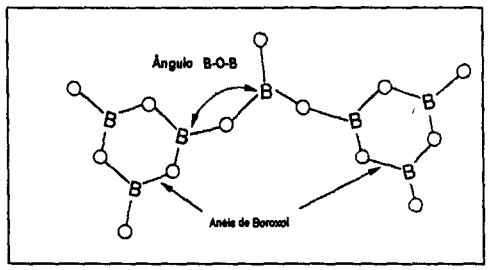
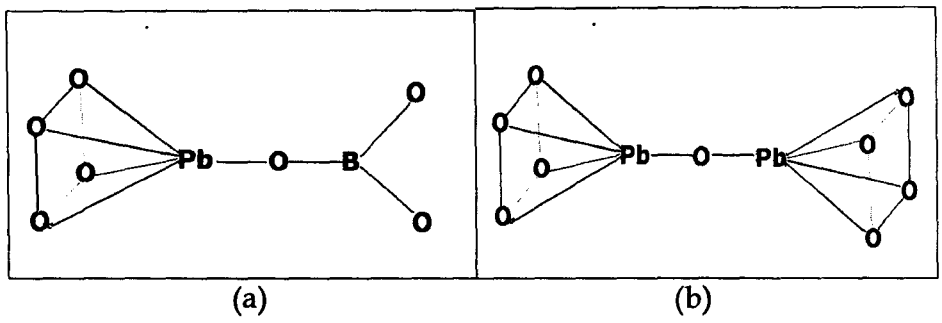


Figura 2 - Estrutura de anéis de boroxol em um vidro B_2O_3 (Shelby, 1997).

Com a adição do composto PbO ao composto B_2O_3, temos o sistema denominado de borato de chumbo. Este sistema foi estudado por inúmeros pesquisadores não somente pelo fato de permitir a formação de amostras vítreas em um grande intervalo de composição, mas também pelo fato do aumento da concentração de óxido de chumbo provocar mudanças significativas na estrutura básica do material. Além disso, o PbO pode entrar na estrutura vítrea como modificador ou formador de rede (Takaishi, 2000).

Bray (1963) e colaboradores foram os primeiros a estudar a estrutura do sistema vítreo PbO-B_2O_3. Utilizando a técnica de ressonância magnética Nuclear (RMN) da especie ^{11}B, eles observaram que a fração de unidades do tipo BO_4 aumentava à medida que a quantidade de PbO crescia até 50 mol %. Acima desse valor, o acréscimo da quantidade de PbO levava a diminuição da quantidade de unidades BO_4 e por conseqüência a um aumento das unidades BO_3.

Baseado no modelo estrutural dos vidros alcalinos boratos, foi proposto que acima de 50 mol% de PbO, a estrutura passaria por um processo de despolimerização e a formação de oxigênios não pontantes (non-bridging oxygens). Entretanto, de acordo com Gressler (1988), esse modelo não considera a diferença de comportamento entre os íons chumbo e os íons alcalinos. Alguns trabalhos propõem que o íon chumbo é incorporado à rede na forma de unidades piramidais PbO_4 com o átomo de chumbo no ápice da pirâmide. Estas unidades PbO_4 se ligariam preferencialmente a unidades BO_3 através de átomos de oxigênio formando ligações Pb-O-B. As ligações B-O-B que predominavam para pequenas concentrações de PbO passam a transformar-se em ligações Pb-O-B (Figura 3a) e eventualmente em ligações Pb-O-Pb para altas concentrações de PbO (Figura 3b) que fariam a ligação entre duas unidades PbO_4.



(a) (b)

Figura 3 - Estruturas com pontes Pb-O-B (a) e Pb-O-Pb (b) formadas após adição de PbO ao vidro B_2O_3.

Utilizando a técnica de Espectroscopia Raman, Meera (1990, 1993) e colaboradores estudaram a estrutura dos vidros de composição $PbO-B_2O_3$ em um grande intervalo de composição. Esses autores observaram que o espectro Raman do vidro contendo menos que 35 mol % de PbO apresenta uma banda em 806 cm^{-1} que foi atribuída às unidades estruturais anéis de boroxol existentes no vidro B_2O_3. Com o aumento da quantidade de PbO, foi observado um aumento na intensidade da banda Raman situada em 770 cm^{-1} cuja origem foi atribuída a formação de uma superunidade estrutural contendo uma única unidade BO_4 podendo formar diferentes grupos estruturais denominados de triborato, tetraborato ou pentaborato. Por outro lado, quando a superunidade estrutural contém duas unidades BO_4, esta pode formar grupos estruturais denominados de diborato ou di-pentaborato. A Figura 4 apresenta esquematicamente cada uma destas unidades estruturais.

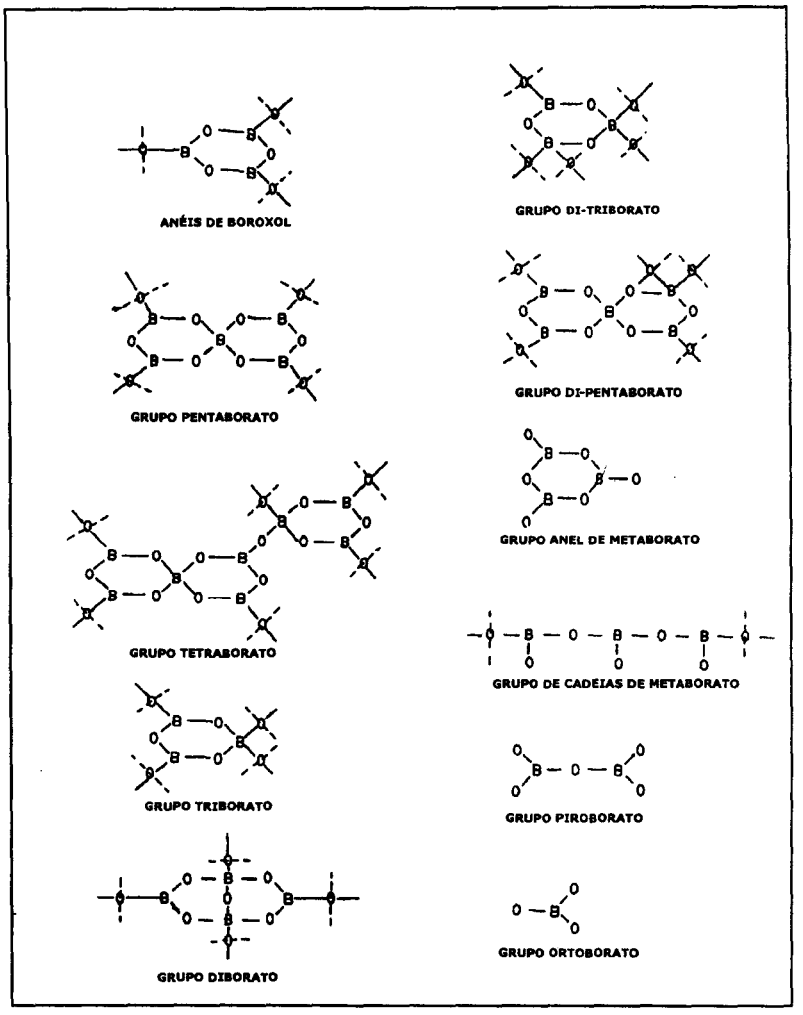


Figura 4 - Grupos estruturais observados para diversas composições de vidros borato. As linhas pontilhadas nos íons oxigênio indicam que estes são do tipo pontantes (Meera, 1990).

De acordo com Meera (1990, 1993), a presença simultânea de bandas Raman intensas em 765 e 885 e em 785 e 925 cm^{-1} indica a presença de grupos estruturais do tipo pentaborato que deixam de existir em amostras contendo aproximadamente 50 mol% de PbO. Nesta composição, os grupos diboratos e metaboratos na forma de cadeias são observados.

Takaishi e colaboradores (2000) também caracterizaram a estrutura local dos átomos de boro e chumbo no sistema binário $PbO-B_2O_3$ através da técnica de RMN e difração de raios X. Eles observaram que a amostra contendo aproximadamente 50 mol % de PbO continha aproximadamente 41% de unidades BO_4 e que acima dessa concentração, o número de unidades BO_4 decai rapidamente. Eles também observaram que em amostras contendo uma quantidade de PbO menor que 40 mol% a coordenação do átomo de chumbo seria igual a 6 indicando que o átomo de Pb estaria atuando como

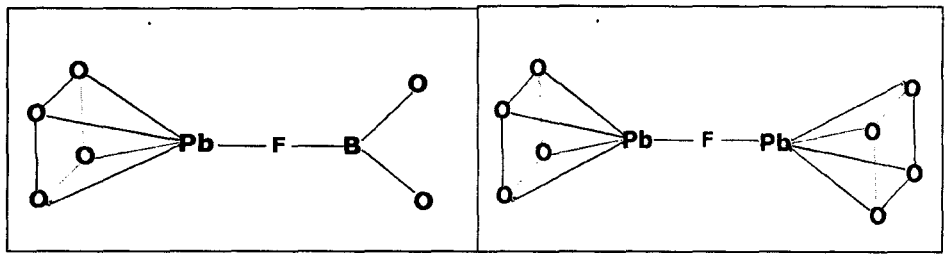
SERVIÇO DE BIBLIOTECA

modificador de rede. Para altas concentrações de PbO, a coordenação do átomo de Pb seria igual a 3 estando então atuando como um formador de rede.

Meera e Ramakrishna (1993) também estudaram o efeito da presença simultânea de PbO e óxidos alcalinos (Na_2O e Li_2O) na estrutura do borato de chumbo. No caso dos materiais vítreos de composição $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLi_2O ($0<x<50$ mol%), a substituição do PbO pelo Li_2O leva a um processo de despolimerização da rede e a formação de grupos metaboratos.

Gressler (1989) e Shelby estudaram o efeito da adição do fluoreto de chumbo (PbF_2) na matriz PbO-B_2O_3. De acordo com esses pesquisadores, o comportamento dos vidros ternários B_2O_3-PbO-PbF_2 pode ser explicado com base na substituição direta dos oxigênios pontantes pelos íons flúor. Em amostras com uma alta concentração de PbO (maiores que 50 % mol), os íons flúor (F^-) simplesmente substituem os oxigênios pontantes (BO) já que os raios iônicos são muito semelhantes. Quando a concentração de PbF_2 torna-se igual ou maior que a de B_2O_3, os íons F^- podem agir como pontes na forma B-F-Pb ou Pb-F-Pb (figura 5) ou dois íons F^- podem substituir um oxigênio na forma de um ânion não pontante (NB), ou Pb-F. Do ponto de vista da energia necessária para quebrar as ligações e ocorrer à migração do íon F^-, temos: B-F-Pb > Pb-F-Pb > Pb-F.

Souza Filho (1999) e colaboradores estudaram as mudanças no espectro Raman do sistema (50-x)PbO-xPbF_2-$50B_2O_3$ em relação à xPbO-(100-x)B_2O_3. Segundo estes autores, o aumento de PbF_2 provoca uma redução da intensidade das bandas relacionadas às unidades anéis de metaborato e cadeias de metaborato e aumento da intensidade das bandas pentaborato, diborato e de vibração de estiramento B-O para o grupo BO_4, o que indicaria que a incorporação de PbF_2 na rede vítrea causa ruptura dos grupos anéis e cadeias de metaborato, provocando um aumento de átomos de boro com coordenação 4 e formando preferencialmente unidades diborato.



(a) (b)

Figura 5 - Estruturas com pontes Pb-F-B (a) e Pb-F-Pb (b) formadas após a substituição do íon fluor pelo íon oxigênio na rede vítrea B_2O_3.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTEC INFORMAÇÃO

Pelo fato das ligações Pb-F que substituem as ligações Pb-O na estrutura do vidro serem mais iônicas, ocorre uma diminuição no valor de T_g e um aumento no coeficiente de expansão linear do sistema. Como a energia de ativação E_a é a soma da energia de quebra de ligação do íon F^- mais a energia para movê-lo pela estrutura, a energia de ativação também diminui e portanto a *condutividade elétrica* do vidro aumenta. Embora este modelo proposto por Gressler (1989) não tenha sido confirmado através de um estudo direto através da técnica de RMN, Raman ou Infravermelho, ele está de acordo com os resultados experimentais obtidos através de medidas do coeficiente de dilatação linear, condutividade elétrica e temperatura de transição vítrea.

A estrutura local dos sistemas vítreos Li_2O-PbO-B_2O_3 e LiCl-Li_2O-PbO-B_2O_3 foi caracterizada através das técnicas de FTIR e RMN por Wang (1991) e colaboradores. De acordo com esses autores, a estrutura dos átomos de Boro nos dois sistemas é muito similar sugerindo que a adição de LiCl não causa mudanças significativas na estrutura do vidro. Ainda que o íon Cl^- não faça parte da rede, sua introdução tem um efeito indireto sobre a razão O/(B + Pb) que determina o tipo de estrutura do material. Com relação ao átomo de lítio, foi observado que existem três possíveis tipos: íons lítio ligados a oxigênios não pontantes (NBO) de unidades BO_3; íons lítio ligados a unidades BO_4 e íons lítio interagindo com unidades piramidais PbO_4. Foi observado também que a quantidade de unidades BO_4 diminuía à medida que a quantidade de Li_2O aumentava e que os íons Li apresentavam uma maior mobilidade quando da adição do LiCl.

No que tange as propriedades estruturais do sistema PbO-B_2O_3-LiF, encontramos na literatura somente um trabalho desenvolvido por Rao (2000) e colaboradores onde foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho (IV). As seguintes composições foram caracterizadas (mol %): 20LiF-80B_2O_3, 20LiF-20PbO-60B_2O_3, 20LiF-40PbO-40B_2O_3 e 20LiF-60PbO-20B_2O_3. Para a amostra sem PbO, o espectro de infravermelho mostra na região entre 1200 a 1600 cm^{-1} uma banda relacionada as ligações B-O das unidades BO_3, na região entre 800 e 1200 cm^{-1} uma banda relacionada as ligações B-O das unidades BO_4 e uma banda em 710cm^{-1} relacionada as unidades B-O-B que fazem a ligação entre os diferentes grupos boratos citados anteriormente. Quando o PbO é adicionado ao sistema, observou-se uma banda de baixa intensidade localizada em 550 cm^{-1} que estaria relacionada à presença de unidades PbO_4 na rede vítrea. Ainda de acordo com esses autores, os íons lítio podem ocupar posições em sítios tetraédricos (substitucional ou formadores de rede) ou sítios octaédricos (intersticial ou modificadores de rede).

2.2.2 Propriedades elétricas dos vidros a base de óxido de chumbo e boro

Shelby observou que a utilização do fluoreto de chumbo (PbF_2) em substituição ao óxido de chumbo (PbO) no sistema $PbO-B_2O_3$ levava a um aumento de 4 ordens de magnitude na condutividade elétrica medida a 200 °C. Nestas amostras vítreas, a condução é do tipo aniônica sendo os íons F^- as espécies condutoras.

Posteriormente, Wang (1991) e colaboradores estudaram o efeito da substituição do PbO pelo óxido de lítio (Li_2O) seguida da adição de cloreto de lítio (LiCl). Estes autores observaram que a condutividade dos vidros contendo LiCl era duas ordens de magnitude maior que os vidros contendo Li_2O. O maior valor de condutividade, $2{,}8.10^{-3}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ a 350 °C com energia de ativação igual a 0,6 eV, foi obtido para a amostra de composição $0{,}27(LiCl)_2$-$0{,}29Li_2O$-$0{,}09PbO$-$0{,}34B_2O_3$.

O papel do composto PbO no transporte do íon lítio em vidros de composição $Li_2O-PbO-B_2O_3$ foi analisado por Ganguli (1999) e colaboradores. Através de medidas elétricas ac e dc em uma larga gama de composições vítreas, estes autores concluíram que a presença do átomo de chumbo leva a uma diminuição da condutividade dc e a um aumento da energia de ativação. De acordo com os autores esta diminuição de condutividade é causada pelo aumento das cargas parciais nos átomos de oxigênio e pela presença de elétrons desemparelhados dos átomos de Pb que impedem o movimento do átomo de lítio.

Sokolov (2000) e colaboradores estudaram a condutividade elétrica do sistema PbF_2-$2PbO$-B_2O_3, observando que para uma concentração de PbF_2 inferior a 20 mol %, a condutividade elétrica é devida não somente aos prótons, formados pela dissociação da água que ocorre sempre no volume do vidro como uma impureza (Sokolov, 1999), mas também aos íons flúor. O aumento da quantidade de PbF_2 acima de 25 mol% leva a um aumento significativo da condutividade.

Souza (2005) estudou a caracterização elétrica do sistema vítreo $50BO_{1,5}$–$(50-x)PbO$–$xPbF_2$, com x = 0, 5, 10, 15 e 20 (% catiônica), usando a técnica de espectroscopia de impedância. Foram avaliados os processos de condução e polarização elétrica presentes neste sistema vítreo que apresentou, segundo o autor, mecanismo de condução iônica, tendo o íon F^- como portador. A condutividade crescente com o aumento de x apresentou o maior valor para a amostra com 20% de PbF_2 (10^{-4} $(S/cm)^{-1}$ a 250°C).

Com relação ao sistema ternário $PbO-B_2O_3-LiF$, encontramos na literatura somente um trabalho relatando suas propriedades elétricas em um conjunto de quatro amostras (Rao, 2000). As seguintes composições foram caracterizadas (mol %): $20LiF-80B_2O_3$, $20LiF-20PbO-60B_2O_3$, $20LiF-40PbO-40B_2O_3$ e $20LiF-60PbO-20B_2O_3$. De acordo com as medidas elétricas, a amostra de composição $20LiF-60PbO-20B_2O_3$ é a que apresenta maior condutividade: $3,16 \cdot 10^{-10}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ a 200 °C.

Em resumo, apesar da grande quantidade de trabalhos relatando os resultados de estudos estruturais e das propriedades elétricas de diferentes sistemas vítreos baseados na matriz $PbO-B_2O_3$, encontramos na literatura somente um trabalho referente à estudos da estrutura e das propriedades elétricas do sistema ternário $PbO-B_2O_3-LiF$.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo verificar de forma mais detalhada o efeito da substituição do composto PbO pelo composto LiF nas propriedades elétricas e estruturais deste sistema. Para atingir esses objetivos, foram utilizadas técnicas de analise térmica diferencial (DSC), difração de raios X, espectroscopia Raman e infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de impedância.

Capitulo 3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação das Amostras Vítreas

A Tabela I apresenta a quantidade em massa de cada uma das substâncias utilizadas na preparação das amostras vítreas do sistema $50B_2O_3$–(50-x)PbO–xLiF. As diferentes composições estudadas nesse trabalho foram nomeadas da seguinte forma: B para óxido de boro, P para o óxido de chumbo e LF para o fluoreto de lítio. Um número à direita mostra o valor de x, ou seja, a percentagem em mol de LiF. Por exemplo, BPLF5 refere-se a amostra de composição $50B_2O_3$–(45)PbO-(5)LiF.

Tabela I. Identificação das diferentes composições vítreas e a massa de cada um dos componentes utilizada na preparação das amostras vítreas.

Amostra	B_2O_3 (g)	PbO (g)	LiF (g)
BPLF0	5,944	19,056	-
BPLF5	6,373	18,389	0,236
BPLF10	6,870	17,620	0,510
BPLF15	7,450	16,720	0,829
BPLF20	8,138	15,654	1,208
BPLF25	8,965	14,371	1,663
BPLF30	9,979	12,798	2,222
BPLF35	11,253	10,823	2,923
BPLF40	12,899	8,271	3,830
BPLF45	15,109	4,844	5,047
BPLF50	18,233	-	6,767

O composto B_2O_3 (99,7 %) utilizado é do fabricante Merk, o composto PbO (99,99 %) da Alfa Aesar e o LiF (99,5 %) da BDH Fluortan. Trabalhos anteriores (Feitosa, 2004) mostraram que o óxido de boro utilizado na síntese das amostras apresenta cerca de 40 % em peso de água. Assim, antes de ser utilizado na preparação dos vidros, o óxido de boro (B_2O_3) foi fundido em cadinho de platina em um forno elétrico à temperatura de 1250 °C durante 2 horas e posteriormente vertido sobre uma placa de aço

inoxidável. Após a obtenção do composto B_2O_3 vítreo, o material foi colocado em um recipiente fechado a vácuo para evitar a absorção de água e assim obter a composição desejada.

Em uma segunda etapa, a fusão do material foi realizada novamente em cadinho de platina e cada amostra foi preparada adotando procedimentos similares, inclusive em relação à temperatura de fusão. Inicialmente, adicionou-se o composto B_2O_3 no cadinho até a temperatura de 700°C. Nessa temperatura, foram adicionados simultaneamente os compostos PbO e LiF para evitar que o composto PbO formasse uma liga com o material que forma o cadinho podendo assim danificar o mesmo. A temperatura do forno foi então elevada para 900°C e em intervalos de 5 minutos, o material do cadinho foi agitado até tornar-se homogêneo. Atingida essa condição, foi vertido em um molde de latão. Posteriormente, com a finalidade de eliminar a tensão térmica das amostras, cada uma foi recozida por um período de cerca de 10 horas em uma temperatura de 300°C (aproximadamente 50°C abaixo do valor de T_g). Não foi verificada a contaminação por platina.

3.2 Técnicas de Caracterização Utilizadas

3.2.1 A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. A identificação de processos térmicos durante o resfriamento ou aquecimento de um material pode ser feita com o uso da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A técnica de DSC é uma técnica que registra o fluxo de energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero entre a amostra a ser analisada e um material de referência. O material de referência pode ser um material inerte no intervalo de temperatura de análise ou uma porta-amostra vazia. As medidas são realizadas em função da temperatura da amostra e do material de referência que são submetidos a regimes idênticos de temperatura utilizando-se uma taxa de aquecimento ou resfriamento controlada. A curva de DSC representa o fluxo de calor dH/dt (quantidade de calor aplicada por unidade de tempo).

A figura 6 mostra uma curva típica de DSC onde pode ser observada a forma da determinação do valor de T_g através da intersecção das duas retas tangentes e o valor da temperatura de cristalização T_x que é obtida através da tangente no início do pico de cristalização. A presença de mais de um pico de cristalização pode indicar que o material apresenta mais de uma fase ao cristalizar. Os picos exotérmicos que são observados após os picos de cristalização estão relacionados a temperatura de fusão T_f da fase ou fases cristalinas originadas durante o processo de aquecimento da amostra.

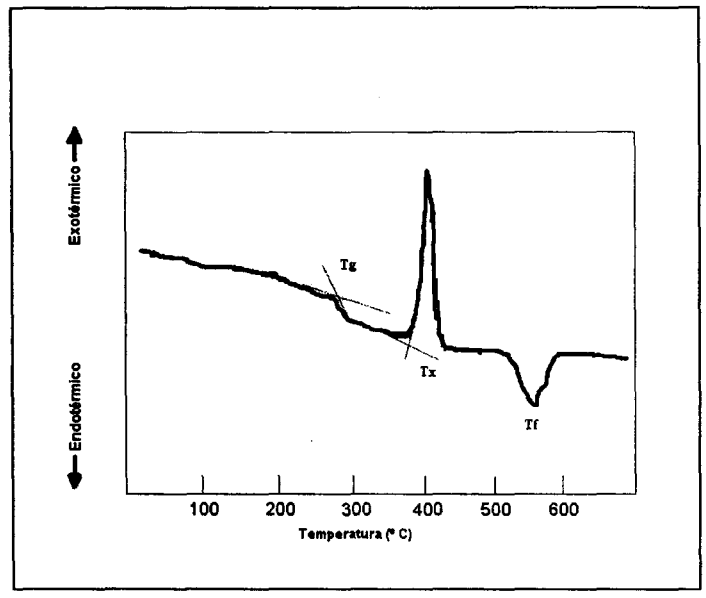


Figura 6 - Curva típica de uma medida de DSC de um material vítreo mostrando os processos térmicos de transição vítrea, de cristalização e de fusão e a forma adotada na determinação dessas temperaturas.

As medidas de análise térmica foram realizadas em atmosfera de gás nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 10°C a 625°C. Foi utilizado um equipamento DSC 2090 Differential Scanning Calorimeter da TA Instruments.

3.2.2 A técnica de Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada na verificação do estado amorfo das amostras vítreas e na identificação das fases cristalinas observadas após o tratamento térmico. As medidas de DRX foram realizadas em amostras na forma de pó e os

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico nas temperaturas de cristalização de acordo com as medidas de DSC.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro automático Rigaku-Rotaflex RU-200B, com radiação K_α do Cu, em intervalo de varredura 2θ entre 0° e 30°, passo de 0,02° e taxa de aquisição de 2°/min. Para a análise qualitativa dos padrões de difração, utilizou-se o banco de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.2.3 Determinação da densidade

Um dos meios de se medir a densidade de um corpo sólido é através do método de Arquimedes. Segundo esse método, o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida (normalmente água). Inicialmente, mede-se a massa da amostra. O processo de determinação do volume consiste em colocar sobre uma balança um béquer contendo água destilada e um suporte ao qual está acoplada uma pequena cesta, que fica suspensa e imersa na água. Após tarar a balança, coloca-se a amostra na cesta, de modo que ela seja pesada em imersão. Neste arranjo, o valor da massa medida em imersão é o próprio volume do corpo, e a densidade pode ser determinada diretamente pela relação massa/volume, levando-se em consideração a densidade da água na temperatura medida. Desta forma obtemos:

$$d = \frac{d_o \cdot p_1}{p_2} \qquad (1)$$

onde **d** é a densidade da amostra a ser medida, $\mathbf{d_o}$ a densidade da água na temperatura de medida, $\mathbf{p_1}$ a massa da amostra medida e $\mathbf{p_2}$ a massa medida sob imersão. As amostras mostram ser resistentes a imersão em água no período de tempo de realização das medidas.

Através da medida do volume da amostra, a densidade geométrica foi calculada e comparada com o valor medido através do método de Arquimedes.

3.2.4 Analise da composição química através da técnica de ICP (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)

O processo de preparação de um vidro pode levar a obtenção de uma material de composição diferente em relação à composição nominal. A técnica de *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) foi utilizada a fim de analisar quantitativamente a composição real dos vidros preparados. O equipamento utilizado foi o ICP-OES-Simultâneo CCD – VISTA – MPX (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial.

Na técnica de ICP, a composição química pode ser determinada qualitativamente quando identifica apenas os íons presentes na amostra, e também quantitativamente, determinando a quantidade de cada íon. A vantagem desta técnica é o grau de sensibilidade em medir com precisão valores da ordem de ppm (parte por milhão) ou até ppb (parte por bilhão).

Para eliminar possíveis impurezas superficiais oriundas da preparação e manuseio dos vidros, como corte e polimento, foi adotado um rigoroso processo. As amostras foram atacadas em HCl (37%) por um minuto e imersas em água destilada. A camada superficial atacada pelo ácido foi removida utilizando um equipamento de ultra-som. Esse processo se repetiu duas vezes para cada amostra. Após a limpeza superficial, os vidros foram triturados em almofariz de alumina. Em seguida, aproximadamente 50mg de cada uma das diferentes composições foi dissolvida em 100ml de HCl (37%).

Os elementos analisados foram o boro o chumbo e o lítio. Através dessa técnica, não é possível analisar o elemento flúor. Foram utilizados três comprimentos de onda para a detecção do boro, quatro para a detecção do chumbo e três para o lítio. Tomou-se o valor médio em ppm de todas as quantidades medidas de cada elemento. Esta média foi comparada com o valor nominal esperado para cada solução.

3.2.5 A técnica de Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman e a de infravermelho são indicadas no estudo da estrutura de materiais amorfos como o vidro. Na espectroscopia Raman, os níveis de energia das moléculas são investigados através da análise das freqüências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. O espectro Raman de uma amostra é obtido através de sua exposição a um feixe de radiação incidente monocromático e a

observação da radiação espalhada perpendicularmente à direção do feixe incidente. O fenômeno envolvido neste processo é a absorção e emissão quase imediata de um fóton por uma molécula. Ao receber energia, a molécula varia seu módulo vibracional e o fóton emitido tem energia e, portanto, freqüência menor que a original (radiação Stokes). Se a molécula já estiver excitada, o fóton incidente pode receber energia sendo emitido com uma freqüência maior que a original (radiação anti-Stokes). A radiação espalhada na direção do feixe, sem modificação da freqüência é chamada de radiação Rayleigh.

Para a realização das medidas de espectroscopia Raman, as amostras foram cortadas em paralelepípedos medindo 10 x 10 x 1 mm e submetidas a um polimento com carbeto de silício e alumina. Os espectros Raman foram medidos por retro-espalhamento à temperatura ambiente no intervalo entre 100 a 2000 cm^{-1} em um espectrômetro micro-Raman Renishaw R2000 usando a linha azul (488,0 nm) do laser de Ar^{+}.

3.2.6 A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.2.6.1 Introdução

A utilização da técnica de RMN no estudo dos átomos de boro presente no sistema $PbO-B_2O_3-LiF$ teve como principal objetivo verificar quais seriam as diferentes espécies de boro presentes nas amostras vítreas de pó em função da composição da amostra e assim comparar com os resultados estruturais obtidos através da técnica de espectroscopia Raman. Como a técnica de espectroscopia Raman, a técnica de RMN fornece informações sobre a estrutural local do elemento que está sendo sondado, nesse caso o ^{11}B.

Apresentamos a seguir um breve resumo sobre a técnica de RMN (Bonk, 2001). Maiores detalhes sobre a técnica podem ser encontrados nas referencias (BonK, 2001 e Macomber, 1988).

Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica que estuda as transições induzidas entre os níveis de energias nucleares, através da absorção e emissão da radiação eletromagnética pelos núcleos atômicos (BonK, 2001). O termo ressonância magnética implica que a radiação eletromagnética está em sintonia com a freqüência natural do sistema magnético nuclear, correspondendo às freqüências de transição entre os possíveis estados de energia assumidos por uma determinada espécie nuclear na presença de um campo magnético estático.

Para núcleos em campos magnético de até 10T, estas freqüências estão na faixa de radiofreqüências (MHz). Mais especificamente, as transições de energia estudadas por RMN ocorrem devido a interações dos spins nucleares com campos magnéticos externos ou internos, e são descritas pela soma das componentes da Hamiltoniana de spin nuclear, descrevendo as diferentes interações físicas relacionadas com as condições experimentais e as propriedades magnéticas e elétricas da matéria.

A intensidade do sinal, posição e forma de linha espectral são determinadas pelas freqüências associadas às transições nucleares. Entre as componentes da Hamiltoniana de spin nuclear, a Hamiltoniana Zeeman, é conseqüência da aplicação de um campo magnético estático a um sistema de spins, dependendo do desdobramento dos níveis de energia nuclear (desdobramento Zeeman) da intensidade desse campo. Em altos campos estáticos, todas as outras componentes da Hamiltoniana de spin nuclear geram desdobramentos de menor intensidade em relação ao desdobramento Zeeman, e podem ser tratados como perturbações da Hamiltoniana Zeeman. Entretanto, somente é possível discriminar diferentes tipos de ligações químicas feitas por um mesmo átomo, considerando estes efeitos de menor intensidade.

Muitos núcleos atômicos possuem um momento angular intrínseco $\vec{J} = \hbar.\vec{I}$ diferente de zero. Existe um momento magnético associado ao momento angular da carga nuclear que é dado por:

$$\vec{\mu}_n = \gamma.\vec{J} \qquad (2)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo, característico para cada espécie nuclear, $\vec{I}$ é o spin nuclear e é a constante de Planck dividida por 2π.

Classicamente, este momento magnético pode ser atribuído ao movimento giratório da carga do núcleo em torno de si mesma. Este movimento cria uma corrente circular, que por sua vez gera um momento magnético $\vec{\mu}_n$.

A aplicação de um campo magnético estático na direção z (H_0), em um sistema de spins, provoca um desdobramento dos níveis de energia deste sistema (desdobramento Zeeman), devido à interação com os momentos magnéticos nucleares $\vec{\mu}_n$ com o campo $\vec{H}_0$.

A Hamiltoniana dessa interação é dada por:

$$H_z = -\gamma.\hbar.H_0.I_z \qquad (3)$$

Os autovalores desse Hamiltoniano são:

$$E = -\gamma . \ . H_0 . m \qquad m = -I, I-1, \ldots, I. \qquad (4)$$

No caso de um único spin ½, temos autovalores associados ao operador H_z:

$$E_+ = + \tfrac{1}{2} \gamma \ H_0 \qquad . \qquad (5)$$

$$E_- = - \tfrac{1}{2} \gamma \ H_0 \qquad . \qquad (6)$$

que são chamados níveis de energia Zeeman.

Para que se promovam transições entre estes dois estados é necessário que se forneça para cada spin a quantidade de energia:

$$\Delta E = E_- - E_+ = \gamma \ H_0 \qquad . \qquad (7)$$

substituindo esse valor na relação de Planck $\Delta E = \omega$ obtém-se:

$$\omega = \gamma H_0 \qquad (8)$$

que é a condição fundamental de ressonância para promover transições entre níveis nucleares de energia no caso de um sistema de dois níveis; ω é chamada freqüência de Larmor (ω_L). Portanto, a freqüência dos campos magnéticos externos deve ser igual a ω^+. Esta também será a freqüência emitida pela transição de um núcleo que se encontra no nível de maior energia e decai para o nível de menor energia.

A técnica de ressonância magnética pulsada envolve a aplicação de campos magnéticos alternados, perpendiculares ao campo magnético estático, com a finalidade de alterar as populações no equilíbrio térmico, e assim mudar a energia total do sistema, absorvendo energia desses campos alternados.

A aplicação do campo magnético constante H, faz com que cada momento magnético de um sistema, precesse ao redor deste campo com ω_L fazendo um ângulo θ com H, sendo que no equilíbrio haverá uma magnetização resultante na direção de H. A energia clássica de um único momento magnético em um campo magnético é dada pôr:

$$E = -\mu_n H \cos \theta \qquad . \qquad (9)$$

Com a aplicação de um campo magnético alternado na freqüência de Larmor este momento magnético sofrerá um torque, alterando o ângulo θ consequentemente a sua energia.

A determinação do deslocamento químico (DQ) é uma poderosa ferramenta na caracterização e determinação da estrutura de materiais.

O deslocamento químico ocorre devido ao fato dos elétrons que estão ao redor do núcleo alterarem localmente o campo magnético estático aplicado ao material. A freqüência de ressonância do núcleo resultará deslocada com respeito ao valor γH_0, que assumiria na ausência dos elétrons. Quando se aplica o campo magnético estático em um

material sólido, são induzidas correntes de circulação eletrônicas nas moléculas que constituem este material, gerando assim um campo magnético local H_2. Este campo magnético (H_2) altera o valor de H_0 e tal efeito é dito *blindagem*. Dependendo da interação da distribuição eletrônica na vizinhança do núcleo com o campo magnético estático, a freqüência de ressonância de cada núcleo pode ser ligeiramente diferente em cada sítio quimicamente e estruturalmente não equivalentes, e não simplesmente γH_0 como mostrado na equação 8, mas sim $\omega = \gamma (H_0+H_2)$, promovendo o desvio químico da ressonância.

Uma importante interação que se deve levar em consideração em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN é a interação de quadrupolo elétrico. Esta interação ocorre sempre que o núcleo a ser estudado tem I ½ . Esses núcleos possuem momento de quadrupolo elétrico permanente, como o alumínio por exemplo (I = 5/2), provocando um alargamento não homogêneo adicional das linhas de ressonância. Este tipo de alargamento ocorre devido ao acoplamento do momento quadrupolo nuclear com o gradiente do campo elétrico local gerado pela distribuição de cargas nas proximidades do sítio do núcleo.

A Hamiltoniana que descreve esta interação é:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{K,j} \vec{V}_{K,j} \left[\frac{3}{2}\left(I_K I_j + I_K I_j\right) - \delta_{K,j} I^2 \right] \qquad (10)$$

onde o termo eQ representa o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e $V_{k,j}$ é o tensor de segunda ordem simétrico que representa as componentes do gradiente do campo elétrico no sítio do núcleo.

No sistema de eixos principais de $V_{k,j}$, a Hamiltoniana quadrupolar pode ser escrita como:

$$H_Q = \omega_Q \left[\frac{3I_Z^2 - I^2 + e^{-1}\eta\left(I_x^2 - I_y^2\right)}{4I(2I-1)} \right] \qquad (11)$$

onde η é o parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico.

Os vários tipos de interações de spin contém informações muito úteis sobre a estrutura e dinâmica dos materiais, porém as linhas de ressonância são alargadas devido a anisotropias das interações internas em RMN de estado sólido (Figura 7). O objetivo da RMN de alta resolução é a eliminação destes alargamentos (anisotrópicos) causada pelos deslocamentos químicos e quadrupolares. Estas condições são atingidas naturalmente em

líquidos, devido à rápida rotação molecular. O propósito das técnicas de RMN de alta resolução é obter linhas de RMN onde a freqüência de transição já não dependa dos ângulos dos tensores no sistema de eixos principais da interação, respeito ao campo externo.

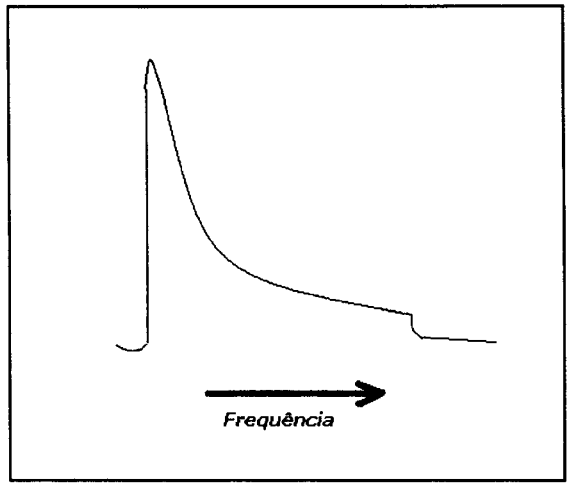
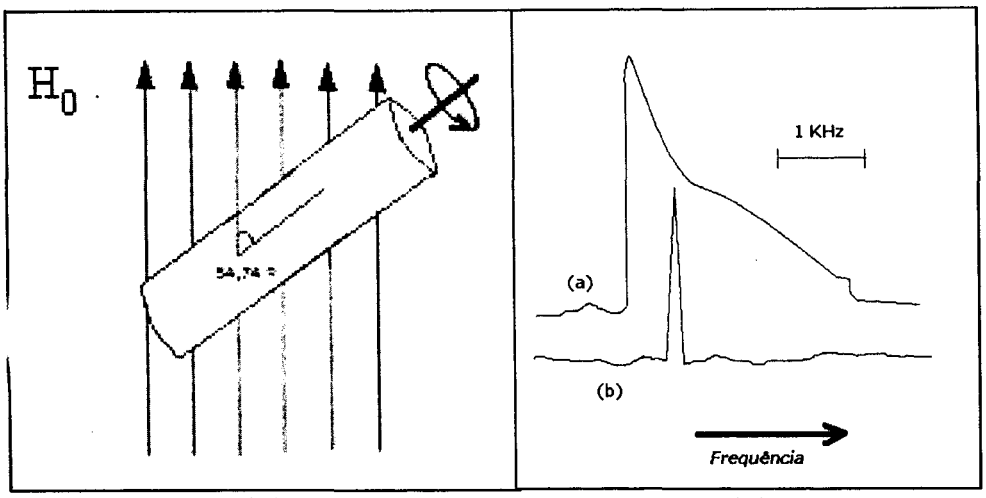


Figura 7 - Diagrama de RMN de baixa resolução (Atkins, 2006)

É importante ressaltar que o efeito das interações internas não é eliminado, somente é eliminada a contribuição anisotrópica de cada interação, permanecendo ainda a contribuição isotrópica que é independente da orientação. As contribuições isotrópicas são de grande interesse, servindo para identificar ou diferenciar estruturas na vizinhança do núcleo.

A interação de deslocamento químico apresenta dependência geométrica do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$ e esta função se anula para θ igual a 54,74°, o chamado ângulo mágico. Em um sólido não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo este ângulo, porém a rotação macroscópica rápida da amostra ao redor de um eixo *R* orienta em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação (Figura 8A).; A rotação coerente em torno de um eixo inclinado ao redor que faz um ângulo β com o campo magnético H_0 (Figura 9) com freqüência de rotação ω_r, define para cada vetor internuclear uma função geométrica dada por:

$$3\cos^2\theta - 1 = \tfrac{1}{2}\,(3\cos^2\beta - 1)\,(3\cos^2\chi - 1) \qquad (12)$$



(A) (B)

. ura 8 - (A) Representação esquemática mostrando a rotação em torno do ângulo de 54,74° em relação a um campo magnético (técnica de ângulo mágico ou MAS) e (B) comparação entre um espectro de baixa resolução (a) e decorrente da técnica MAS (b).

Num sólido, o parâmetro χ (Figura 9) é fixo embora possa tomar todos os valores possíveis caso o material seja um pó. O ângulo β pode assumir qualquer valor desejado. No caso de $\beta = 0$ nenhum efeito físico devido à rotação ocorrerá sobre o espectro; se $\beta = \pi/2$, então o espectro se contrai pela metade e se $\beta = \pi/2$ e $\beta = 54{,}74°$ temos que $3\cos^2\theta - 1$ anula-se para qualquer valor de χ e então a interação dipolar terá média nula, obtendo-se uma interação espectral muito superior (Figura 8B), pois o alargamento dipolar é eliminado desde que a freqüência de rotação seja pelo menos comparável com a largura de banda estática.

Esta técnica é conhecida como rotação em torno do ângulo mágico (magic angle spinning, MAS) e foi proposta inicialmente para anular ou reduzir interações anisotrópicas.

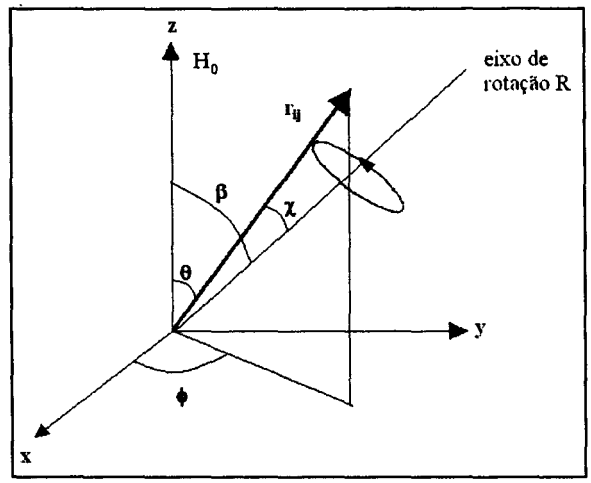


Figura 9 – Rotação macroscópica da amostra em torno do ângulo β em relação ao campo magnético H_0.

3.2.6.2 Equipamento utilizado nas medidas de RMN e análise de dados

As medidas de alta resolução de Ressonância Magnética Nuclear do elemento ^{11}B foram realizadas em um campo magnético de 9,4T utilizando um espectrômetro *Varian Unity Inova* em uma freqüência de rotação de 9KHz em torno do ângulo mágico utilizando rotores de nitreto de silício. Medidas de ecos de *spin* (ES) foram realizadas com freqüência de rotação (MAS) usando a seqüência de dois pulsos que minimizam possíveis distorções espectrais.

Os ecos de *spin* foram gerados a partir da seqüência de dois pulsos de baixa potência (γB_1 = 2KHz) de duração 9μs e 18μs, separados por 15mis. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier do decaimento do eco. Tipicamente, em torno de 480 medidas foram realizadas nos experimentos de ES.

Uma solução de H_3BO_3 (0,1M) foi utilizada como referência na medida do deslocamento químico do elemento ^{11}B e nas calibrações de potência do pulso. As formas de linha dos espectros de RMN do ^{11}B em condição de MAS nas amostras de pó foram simuladas considerando os efeitos do alargamento não homogêneo causado pela interação quadrupolar de segunda ordem. Para obter os espectros finais de RMN foi feita a convolução da densidade espectral calculada com formas de linha Gaussiana/Lorentziana. Estas funções levam em consideração a distribuição de valores dos parâmetros de acoplamento no vidro, as interações de *spin* residuais e o alargamento homogêneo.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTE
INFORMAÇÃO

Todas as medidas de RMN, bem como as análises dos espectros foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. José Fabian Schneider do IFSC-USP, São Carlos.

3.2.7 A técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa

Quando um potencial elétrico $V(t)=V_m sen(\omega t)$ em uma freqüência $f=\omega/2\pi$ é aplicado em uma amostra, esta responde com uma corrente elétrica $i(t) = I_m \operatorname{sen}(\omega t + \varphi)$ onde φ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente elétrica. Define-se então a impedância do sistema como sendo $Z^*(\omega)=V(t)/i(t)$. Pode-se dizer que o conceito de impedância é mais geral que o de resistência elétrica pois leva em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema. Numa representação gráfica, em um sistema de eixos cartesianos de $Z^*(\omega)=Z'+iZ''$, enquanto a parte real, **Z'**, é representada no eixo **x**, a parte imaginaria, **Z"**, é representada no eixo **y**. O número complexo é igual a $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$ e indica uma rotação anti-horária de **π/2** em relação ao eixo **x**, para a representação gráfica.

Impedância é, por definição, uma quantidade complexa. Ela somente é real quando φ = 0 e, deste modo Z(ω) = Z'(ω), apresentando um comportamento puramente resistivo sendo completamente independente da freqüência.

Na técnica de espectroscopia de impedância obtêm-se um conjunto de medidas de **Z*** tomadas em um intervalo de freqüência ω. Explora-se assim a dependência entre a freqüência de um estímulo aplicado e a resposta do sistema. Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser tratados dentro do formalismo complexo de impedância,

$$Z^* = Z' + Z''. \qquad (13)$$

3.2.7.1 Impedância em um circuito RC paralelo

Podemos representar os dados de impedância como circuitos elétricos equivalentes. O modelo mais simples consiste em um circuito RC (resistência e capacitor) ligados em paralelo. A Figura 10 representa este circuito. A partir dos valores determinados para R e C, pode-se calcular a resistividade, a condutividade elétrica e a permissividade relativa do material.

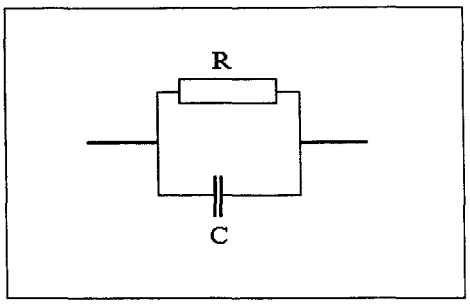


Figura 10 – Associação em paralelo de um resistor (R) e um capacitor (C).

Considerando o circuito elétrico **RC** submetido a uma voltagem **V** que varia com o tempo, a corrente elétrica resultante corresponderá a soma das correntes individuais dos elementos **R** e **C**:

$$i(t) = i_C(t) + i_R(t). \tag{14}$$

considerando que a tensão aplicada seja do tipo,

$$V^*(\omega,t) = V_0 e^{i\omega t}, \tag{15}$$

a componente resistiva da corrente será dada pela lei de Ohm,

$$i^*_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t}. \tag{16}$$

a componente capacitiva será,

$$i^*_C(t) = C\frac{dV^*(t)}{dt}. \tag{17}$$

Substituindo 15 em 17 temos,

$$i^*_C(t) = C\frac{d}{dt}(V_0 e^{i\omega t}) = i\omega C V^*(t). \tag{18}$$

Somando-se as componentes capacitiva e resistiva da corrente encontramos,

$$i^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t). \tag{19}$$

Na expressão (19), a componente resistiva faz com que o ângulo entre i(t) e V(t) passe a ser 90°- δ. O ângulo δ representa a dissipação de energia elétrica sob a forma de calor e é geralmente representado pela sua tangente, a tangente de perda:

$$tg\delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{1}{\omega RC}. \tag{20}$$

A expressão para impedância pode ser obtida substituindo-se a equação 19 na relação V(ω,t) = Z(ω)i(ω,t):

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}. \qquad (21)$$

em que τ = RC é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de relaxação do sistema. Rescrevendo a equação (21), de modo a separar a parte real e imaginária e substituindo **RC** por τ, temos:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i\frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z'(\omega) + iZ''(\omega), \qquad (22)$$

que é a equação para impedância para um circuito elétrico RC paralelo.

Considerando **Z*** em função de **Z'** e **Z"** na equação (22):

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2, \qquad (23)$$

tem-se a equação de uma circunferência de raio **R/2** (Figura 11). Assim, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular cujo diâmetro corresponde ao valor da resistência elétrica **R**.

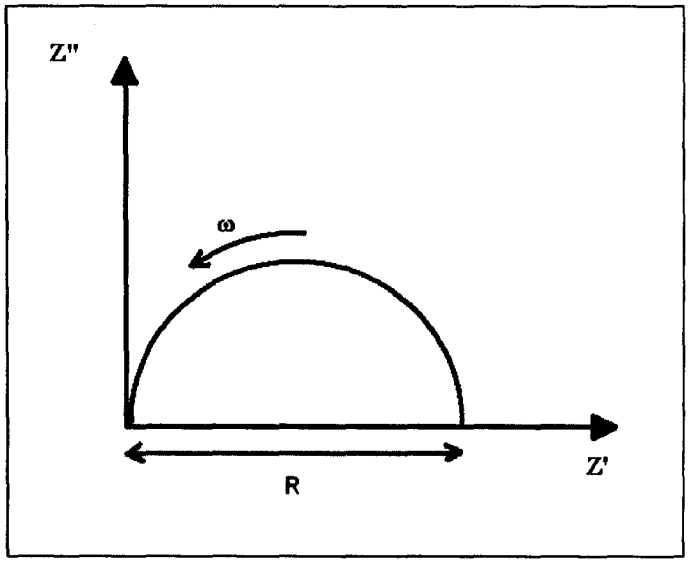


Figura 11 – Diagrama de Nyquist esquematico onde a resistência R corresponde ao diâmetro do semicírculo.

Nesse semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de freqüência, e no ponto máximo (que corresponde a freqüência ω_0) tem-se, para um circulo ideal:

$$Z' = Z'' = R/2. \qquad (24)$$

Da condição 24 combinada com a equação 22, temos a relação:

$$\omega_0 \tau = 1, \qquad (25)$$

em que ω_0 é a freqüência de relaxação.

Se o centro do semicírculo é deslocado do eixo das abscissas e o arco fica descentralizado, dizemos que o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio. Isso ocorre, em função da desordem do sistema analisado, ou seja quanto maior a desordem do sistema maior a descentralização. Assim a equação 21 pode ser substituída pela equação empírica,

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{\Psi}}, \qquad (26)$$

em que o parâmetro Ψ assume valores entre **0** e **1**, dependendo do ângulo de descentralização θ através da relação,

$$\theta = (1 - \Psi)\frac{\pi}{2} \qquad (27)$$

O parâmetro Ψ indica a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno de um valor médio (Macdonald, 1987).

Quando $\Psi = 1$ utiliza-se a equação para um circuito **RC** paralelo, quando $\Psi<1$, o circuito equivalente é composto por um resistor ligado em paralelo com um elemento de fase constante (CPE) (Figura 12) e teremos uma distribuição de valores possíveis para τ, sendo este tipo de circuito denominado ZARC-Cole (Macdonald, 1985).

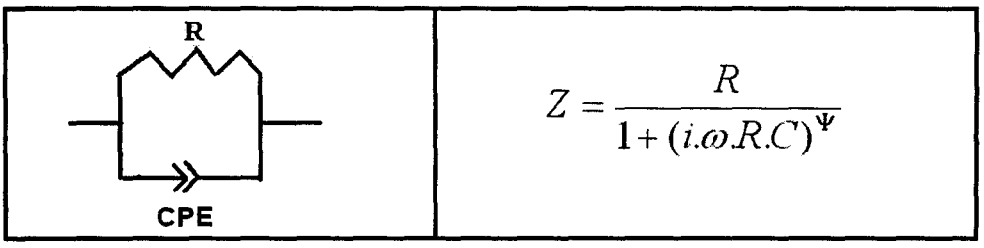


Figura 12 - Circuito equivalente tipo ZARC-Cole compatível para as amostras com apenas um semicírculo no plano complexo e expressão matemática para este ajuste.

Materiais vítreos apresentam em geral diagramas com um semicírculo (Figura 11). A presença de um segundo semicírculo pode indicar a formação de fases cristalinas, como pode ser visto na Figura 13.

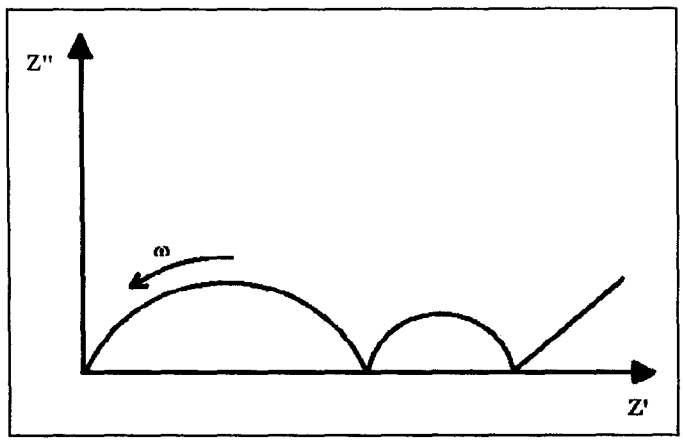


Figura 13 - Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos.

Na análise desse tipo de diagrama, utilizamos o circuito equivalente, onde se considera a presença de três mecanismos de condução: um na região de altas freqüências relacionada à contribuição da matriz vítrea, outro na região de valores médios de freqüências relacionado à fases cristalinas e por último, uma contribuição na região de baixas freqüências relativo aos efeitos de eletrodo devido a uma provável difusão iônica sobre o mesmo (Figura 14).

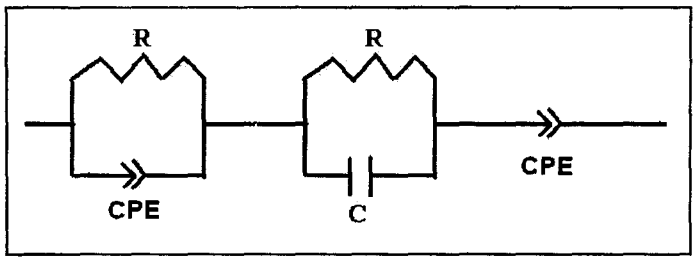


Figura 14 - Circuito equivalente utilizado para ajuste das amostras que apresentam diagrama complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos.

A partir dos valores obtidos nos ajustes dos dados experimentais, é possível determinar os valores de **R** e **C** para ambas as contribuições; matriz vítrea e fases cristalinas. A partir do valor da resistência podemos calcular a resistividade ou a

condutividade elétrica. Para sistemas termicamente ativados podemos usar a lei de Arrhenius para determinar a energia de ativação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT), \qquad (28)$$

em que E_a é a energia de ativação do processo de condução, **k** é a constante de Boltzmann, **T** é a temperatura em Kelvin e σ_0 é a condutividade elétrica quando **T** tende ao infinito.

3.2.7.2 O modelo RFEB – "Random Free Energy Barrier" para materiais vítreos

Como vimos na seção anterior, a condutividade elétrica cresce com o aumento da temperatura segundo a lei de Arrhenius. O aumento da condutividade em função do aumento da temperatura pode ser explicado através do modelo microscópico de condução elétrica denominado "Random Free Energy Barrier Model" (RFEB) que se baseia em mecanismos de salto (hopping) dos portadores de carga de um potencial de energia para outro (Dyre, 1988). Segundo este modelo, os portadores de carga de um material permanecem no ponto de mínima energia potencial e ocasionalmente, um portador obtém termicamente, energia suficiente para saltar para um mínimo vizinho. Em baixas temperaturas, o portador de carga quase sempre escolhe a menor barreira para o salto e isto implica num mecanismo de recuperação, pois, após um salto, o próximo salto mais provável é o que leva a posição inicial (Figura 15).

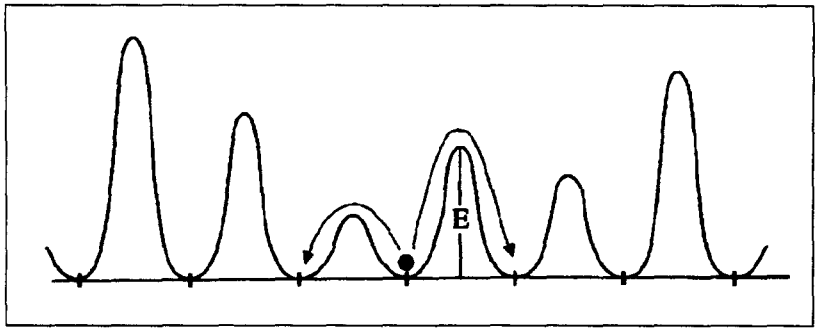
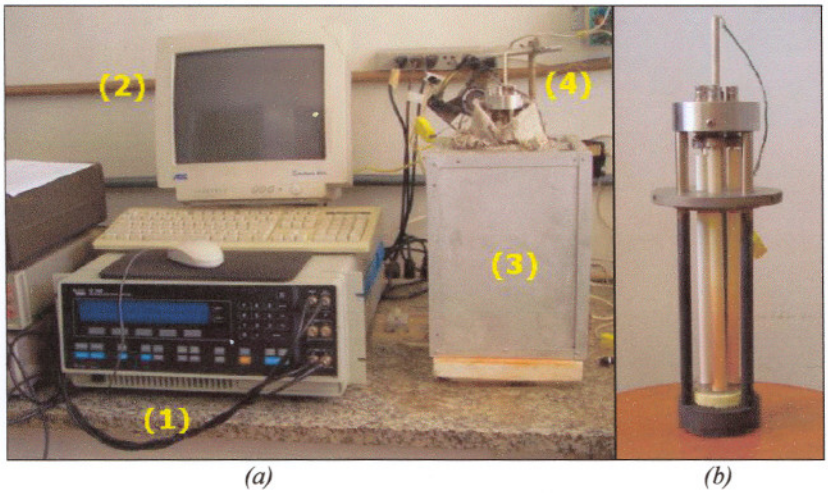


Figura 15 - Esquema descrevendo o modelo simétrico de hopping (random barrier model) em uma dimensão. As setas indicam as duas possibilidades de salto para o portador de carga mostrado. O termo simétrico refere-se ao fato de a proporção de saltos para frente ou para trás é a mesma através de uma barreira (Dyre, 2000).

3.2.7.3 Condições de medida

As medidas elétricas foram realizadas por meio de um analisador de impedância comercial Solartron modelo SI 1260 conectado a um computador (Figura 16.a) que permite a medida de módulo de impedância compreendida entre 10^{-3} e 100.10^{6} Ω.



(a) *(b)*

Figura 16 - (a) Sistema de medida de impedância composto pelo Solartron (1), microcomputador (2), forno (3) e célula de medida (4). (b) Detalhe da célula de medida.

Nas medidas das propriedades elétricas dos vidros utilizou-se uma célula de aço inoxidável suportada por três hastes presas a uma base do mesmo material. A célula suporta três amostras que são colocadas sobre uma placa de platina constituindo-se no eletrodo inferior. Este eletrodo é conectado ao equipamento por um terminal individual, sendo que o eletrodo superior de platina fecha seu circuito para cada amostra. As amostras foram caracterizadas eletricamente até uma temperatura cerca de 30°C abaixo da temperatura de transição vítrea.

O monitoramento da temperatura da amostra é realizado por um termopar platina-rhódio (10%) disposto próximo a região central da placa de platina. O aquecimento da célula foi realizado em um forno elétrico controlado por um controlador Eurotherm 808, com precisão de medida ± 0.5°C.

Para realizar as medidas, as amostras de todas as composições vítreas foram cortadas na forma de paralelepípedos os quais tiveram suas faces polidas com lixa d'água. As amostras receberam tinta de eletrodo de prata em suas duas faces de maior área e foram colocadas em um forno elétrico a 300°C durante 30 minutos com a

finalidade de se eliminar o solvente de tinta de prata e cristalizar o eletrodo. Posteriormente, as amostras foram introduzidas três a três nas células para a realização das medidas. Essa temperatura é inferior ao menor valor da temperatura de transição vítrea.

Durante as medidas, estas amostras foram submetidas a uma tensão alternada de 0,75 V na faixa de freqüências de 1 Hz a 10 MHz até uma temperatura máxima de 330°C. A cada medida, a temperatura foi reduzida de 10°C até que ainda fosse possível observar um comportamento circular no diagrama de Z" x Z'.

Capitulo 4. Resultados e Discussão

4.1 Obtenção das Amostras Vítreas

Durante o processo de fusão das amostras vítreas observou-se uma tendência cada vez maior de cristalização e formação cada vez mais significativa de vapor, à medida que a quantidade de LiF aumentava, o que evidencia um aumento de perda de material.

Foi realizada uma análise química através da técnica de ICP do elemento boro, chumbo e lítio e os resultados apresentados na Tabela II. Através dessa técnica, não é possível quantificar a quantidade de flúor. De acordo com esses resultados, com o aum) da quantidade de LiF, ocorreu a volatilização principalmente do lítio. Esse mesmo comportamento foi observado por Gressler (1989) quando da fusão de vidros borato contendo PbF_2.

Tabela II - Resultado da análise química para os íons Pb, B e Li das amostras BPLF c ado com os valores nominais.

	Peso (%)					
	Pb		Li		B	
BPLF	**Nominal**	**Experim.**	**Nominal**	**Experim.**	**Nominal**	**Experim.**
0	70,8	*	*	*	7,4	7,1
5	68,3	*	0,2	*	7,9	*
10	65,4	66,6	0,5	0,4	8,5	8,3
15	62,1	65,1	0,9	0,7	9,2	8,5
20	58,1	59,8	1,3	1,1	10,1	9,8
25	53,4	55,1	1,8	1,6	11,1	10,8
30	47,5	51,5	2,4	2,2	12,4	11,3
35	40,2	42,1	3,1	3,1	13,9	13,4
40	30,7	32,8	4,3	4,1	16,0	15,1
45	18,0	19,1	7,3	5,7	18,8	18,1

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A Figura 17 apresenta uma fotografia das amostras BPLF0 e BPLF45. Conforme podemos observar, a amostra BPLF0 possui uma coloração amarelada devido ao alto percentual de PbO. A amostra BPLF45 apresenta uma maior transparência não mostrando cristalização a olho nu.

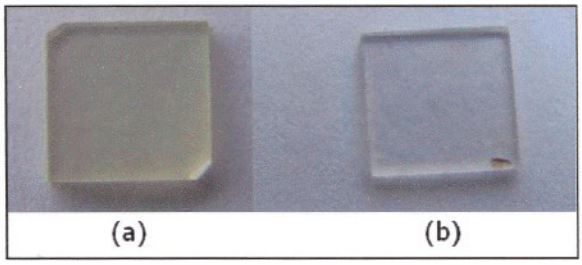


Figura 17 - Fotografia das amostras vítreas (a) BPLF0 e (b) BPLF45

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X das amostras que foram tratadas termicamente a 300 °C com a finalidade de remover as tensões térmicas. A partir da amostra contendo 45 mol % de LiF observa-se a existência de reflexões de Bragg indicando que estas amostras sofreram um processo de devitrificação durante o resfriamento. A análise desses resultados mostra que existe um limite de inserção de LiF na rede vítrea do sistema $PbO-B_2O_3$ em aproximadamente 40% em mol. Assim, serão apresentados somente resultados das diferentes caracterizações referentes às amostras contendo no máximo 40 mol% de LiF.

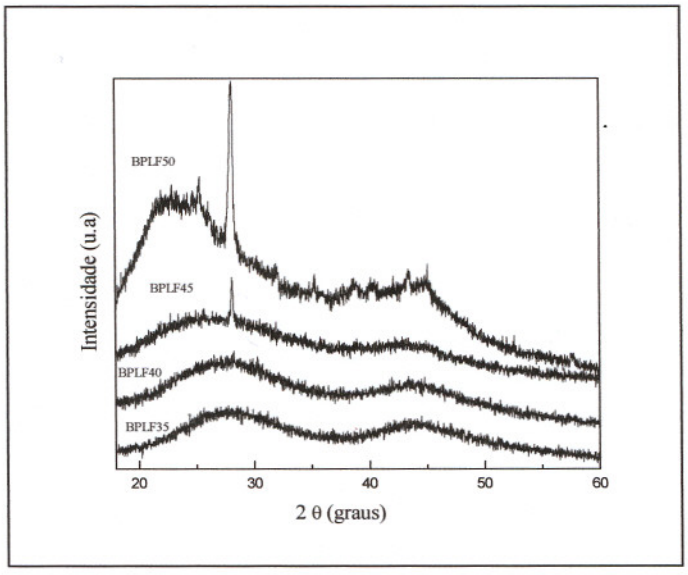


Figura 18 - Difratograma de raios X dos vidros BPLF submetidos a um tratamento térmico a 300°C.

4.2 Análise dos Resultados de Análise Térmica

As temperaturas de transição vítrea e de cristalização foram obtidas através das medidas de DSC. A Figura 19 apresenta as curvas obtidas em função da composição. As Figuras 20 e 21 apresentam respectivamente com mais detalhes a região da temperatura de transição vítrea e de cristalização.

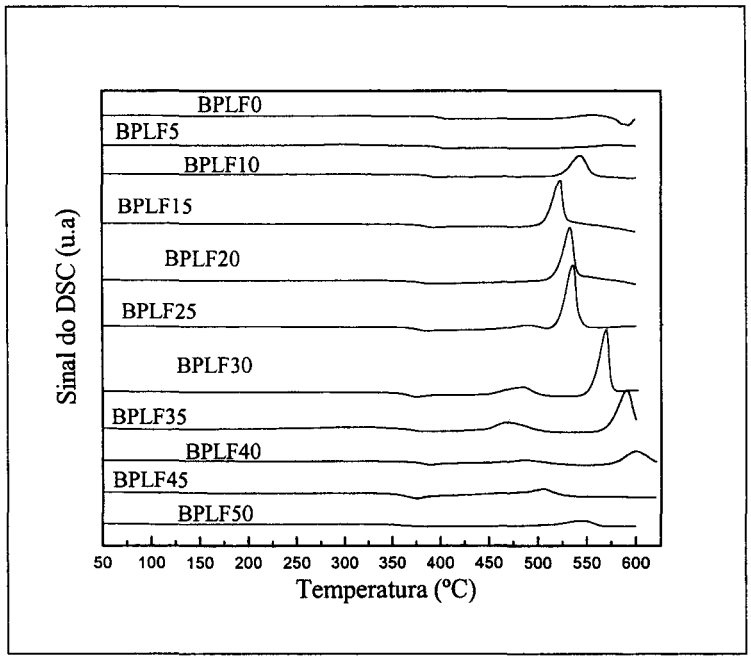


Figura 19 - Medidas de DSC das amostras vítreas BPLF.

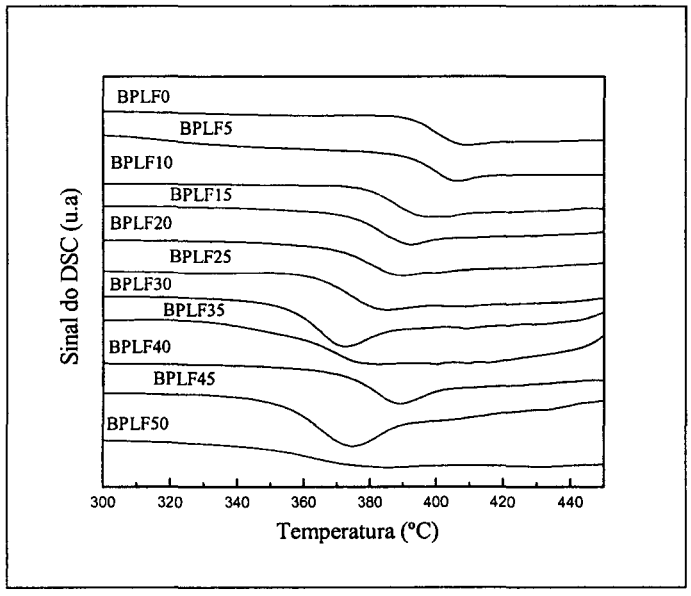


Figura 20 - Medidas de DSC das diferentes composições vítreas mostrando em detalhe a região de temperatura de transição vítrea.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

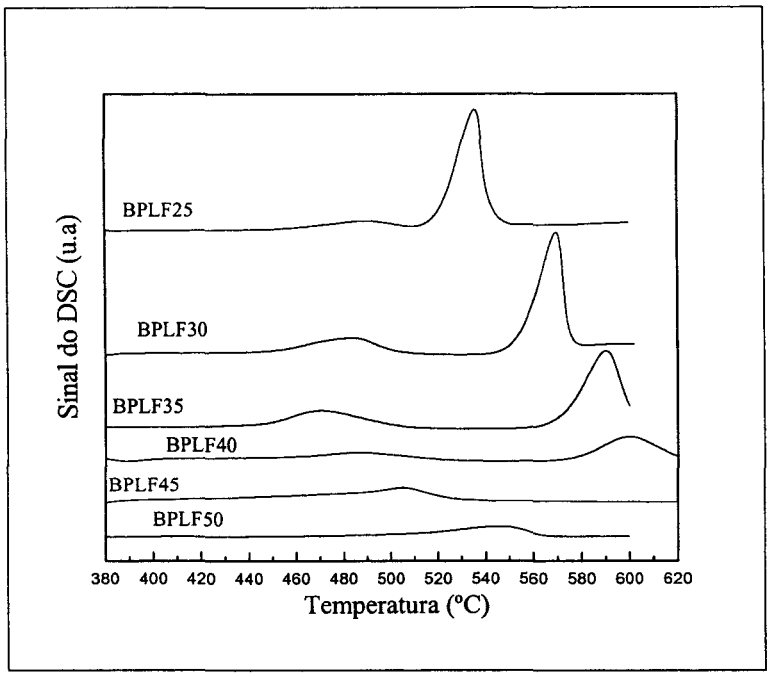


Figura 21 - Medidas de DSC das diferentes composições vitreas mostrando em detalhe a região de cristalização das amostras BPLF de 0 a 20 (a) e BPLF 25 a 40 (b).

O valor de Tg, apresenta uma diminuição signficativa com aumento da quantidade de LiF até a amostra contendo 35 mol% como mostra a Tabela III. A composição BPLF40 apresenta um comportamento anômalo com um aumento abrupto do valor de Tg. Nas amostras contendo 45 e 50 mol% de LiF, observa-se novamente um decréscimo no valor de Tg. A medida da amostra BPLF40 foi repetida duas vezes utilizando materiais de diferentes fusões e o mesmo resultado foi observado.

Segundo Gressler (1989), em vidros contendo PbF_2, a diminuição do valor de Tg deve-se a substituição do íon Oxigênio pelo F^- na rede vítrea, já que as ligações B-F são mais fracas que as ligações B-O. A substituição do oxigênio pelo flúor nos vidros alcalinos boratos enfraquece a rede e pode ocorrer a formação de unidades do tipo FBO_3 ou F_2BO_3 (Sokolov, 2002). A diminuição da conectividade da rede leva assim a uma diminuição da temperatura de transição vítrea.

Para as amostras BPLF0 a BPLF20, observa-se apenas um pico de cristalização e a partir da composição BPLF25 até a composição BPLF40, podemos observar dois picos. Este segundo pico pode estar relacionado à formação da fase cristalina LiF.

A estabilidade térmica da matriz é relativamente alta para as composições com x 20. Acima desse valor, ocorre uma redução significativa na estabilidade para as amostras de composição 25 a 40. A menor estabilidade frente à cristalização, uma menor variação no valor de Tg e a observação de mais um pico de cristalização a partir da amostra BPLF 25 pode estar relacionada a um processo de saturação na inserção do composto LiF na rede vítrea.

Tabela III - Valores de Tg, Tx e estabilidade frente a devitrificação (ΔT) dos vidros BPLF. As medidas de Tx em asterisco foram tomadas a partir do primeiro pico de cristalização.

Amostra	Tg (°C)	Tx (°C)	ΔT(°C)
BPLF0	394	550	156
BPLF5	393	580	187
BPLF10	377	540	163
BPLF15	374	520	146
BPLF20	372	530	158
BPLF25	362	490*- 535	128
BPLF30	356	480*- 570	124
BPLF35	350	470*-590	120
BPLF40	370	487*-600	117
BPLF45	350	505	155
BPLF50	340	547	207

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas originadas durante aquecimento, as amostras foram aquecidas à temperatura de 510 °C durante 5 horas. Essa temperatura foi escolhida por estar entre o valor de Tg e Tx das amostras contendo menos que 25 mol% de LiF e foi mantida fixa para todas as amostras para que fosse possível fazer uma comparação. Não é objetivo desse trabalho identificar com precisão qual as fases cristalinas são formadas mas sim verificar simplesmente se ocorrem mudanças à medida que a composição varia. Os difratogramas de raios X dessas amostras são apresentados na Figura 22. Após uma procura no banco de dados de padrões de raios X (banco de dados do ICDD), foi possível apenas identificar alguns picos de difração que

corresponderiam a fase LiF. Os outros picos de difração não puderam ser indexados provavelmente devido a formação de uma grande quantidade de fases cristalinas ou a formação de fases cristalinas não encontradas no banco de dados utilizado.

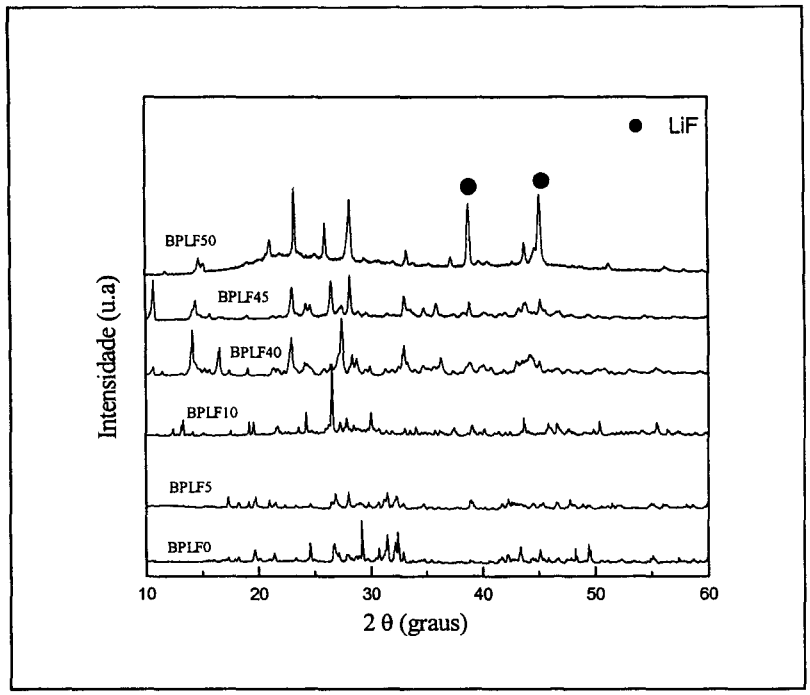


Figura 22 - Difratogramas de raios X das amostras vítreas BPLF após tratamento térmico a 510°C durante 5 horas.

4.3 Análise das Medidas de Densidade

Os resultados das medidas de densidade são apresentados na Figura 23. Comparando os valores de densidade considerando a barra de erro, os valores obtidos a partir das medidas geométricas e de sua massa e os valores obtidos através do princípio de Arquimedes são iguais.

Na Tabela IV é apresentada a variação do volume molar (Vm) em função da composição das amostras vítreas A soma do volume molar de todos os componentes que formam a fase vítrea (B_2O_3, PbO, LiF) no estado cristalino (Vc) foi calculada e é apresentada na mesma tabela. Como o volume molar do vidro (Vm) é maior que o volume molar cristalino(Vc) para todas as composições, indica a formação de uma estrutura mais aberta (Vm – Vc maior) nas amostras vítreas a medida que o PbO é substituído pelo LiF, em bom acordo com resultados da literatura (Ganguli, 1999).

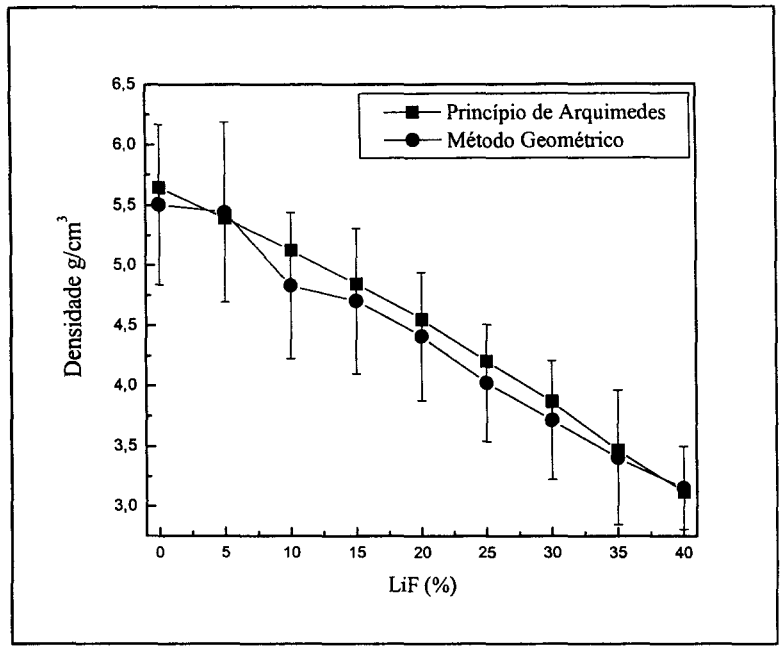


Figura 23 - Comparação dos valores de densidade obtidos pelo princípio de Arquimedes e através das medidas geométricas e da massa das amostras vítreas. A barra de erro corresponde as medidas geométricas.

Tabela IV - Composição nominal, densidade e volumes molares dos vidros BPLF.

	Composição Nominal em mol %						
BPLF	**PbO**	**LiF**	**B_2O_3**	**Densidade (g/cm^3)**	**Vm (cm^3)**	**Vc (cm^3)**	**Vm-Vc (cm^3)**
0	0,5	0	0,5	5,63	26,00	25,86	0,14
5	0,45	0,05	0,5	5,38	25,38	25,18	0,20
10	0,4	0,1	0,5	5,11	24,79	24,50	0,29
15	0,35	0,15	0,5	4,83	24,19	23,82	0,36
20	0,3	0,2	0,5	4,53	23,61	23,15	0,47
25	0,25	0,25	0,5	4,19	23,17	22,47	0,71
30	0,2	0,3	0,5	3,86	22,60	21,79	0,81
35	0,15	0,35	0,5	3,48	22,23	21,11	1,12
40	0,1	0,4	0,5	3,11	21,71	20,43	1,28

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

4.4 Análise dos Resultados das Medidas de Espectroscopia Raman

A figura 24 apresenta os espectros Raman das amostras BPLF e para uma melhor análise desses espectros, na figura 25 estão representados somente os espectros das amostras BPLF 0, 20 e 40.

No espectro Raman da amostra BPLF0 (Figura 25) é possível observar a presença de cinco bandas. De acordo com trabalhos realizados neste grupo, as bandas situadas em aproximadamente 620 e 710cm^{-1} são associadas a unidades metaborato na forma de anéis e cadeias respectivamente (Souza Filho, 1999) . As bandas situadas em aproximadamente 950cm^{-1} e a 1070cm^{-1} são associadas a presença de unidades pentaborato e diborato respectivamente (Meera, 1990). Finalmente, a banda situada em aproximadamente 1330cm^{-1} tem sido atribuída a vibrações relacionadas a ligações B-O existentes em unidades estruturais básicas BO_4 e BO_3 (Chowdari,1995 e Cormier, 2006). Está banda tem sido utilizada por muitos autores na determinação da quantidade de unidades estruturais BO_4 e BO_3 em amostras vítreas.

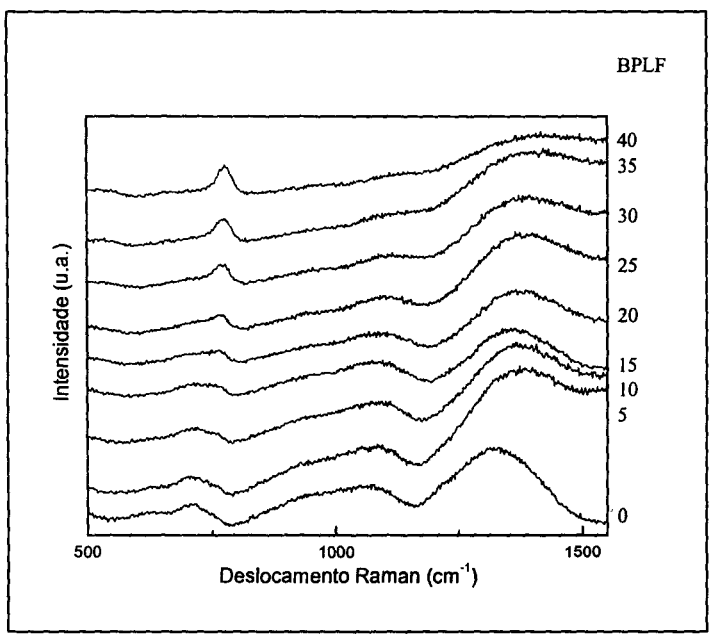


Figura 24 - Espectros Raman das amostras BPLF.

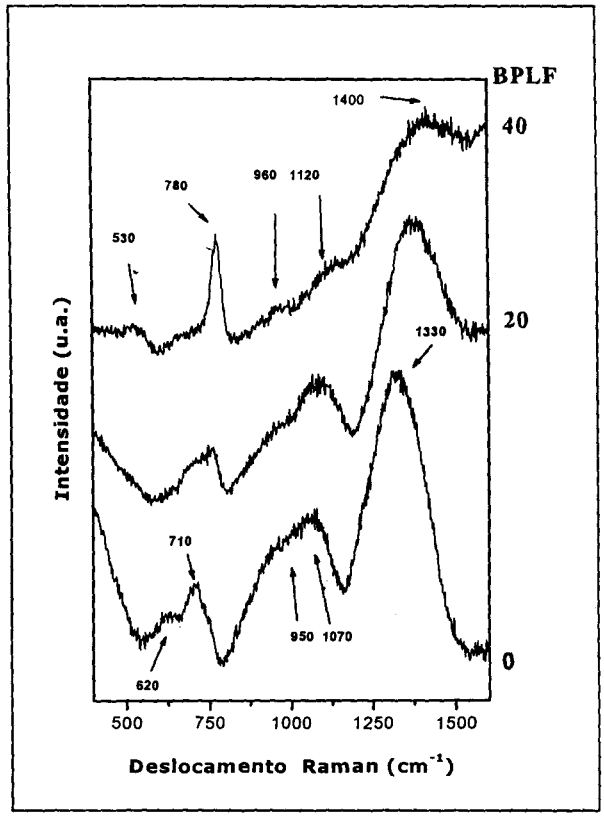


Figura 25 - Espectro de absorção Raman das amostras vítreas BPLF 0, 20 e 40.

Com o aumento da quantidade de LiF, pode-se observar inicialmente um deslocamento de todas as bandas para altos comprimentos de onda indicando, de acordo com a literatura, uma forte correlação entre as ligações Pb-O e os modos B-O (Souza Filho, 1999). Pode-se também observar que a medida que a quantidade de LiF aumenta, as bandas situadas em 620cm^{-1} e 710cm^{-1} associadas as unidades metaborato desaparecem e dão origem a uma nova e intensa banda situada em 780cm^{-1}. Esta banda tem sido associada a existência de uma superunidade estrutural contendo unidades BO_4 e de acordo com a literatura, não é possível fazer uma atribuição a nenhuma unidade borato em especial (Cormier, 2006). A banda situada em 530cm^{-1} observada na amostra BPLF40 tem sido atribuída a vibrações dos íons Li^+ na rede vítrea (Kamitsos, 1991).

A Tabela V resume as bandas observadas e as atribuições de acordo com a literatura.

Tabela V - Energias de vibração e atribuições das bandas Raman das amostras BPLF vítreas.

Esse Trabalho (cm^{-1})	**Literatura**	**Atribuições**
530	50 a 600 **(KAMITSOS,1991)**	Vibrações dos cátions Li^+
620	620 **(SOUZA FILHO, 1999)**	Anéis Metaborato
710	700 **(SOUZA FILHO,1999)** 675 **(KAMITSOS,1991)**	Cadeias Metaborato
780	770 **(MEERA,1990)**	Superestrutura formado por unidades triborato, tetraborato ou pentaborato
780	780 **(CHOWDARI, 1995)**	Formação das ligações B-F
950, 960, 1070 e 1120	930 e 1050 **(MEERA, 1990)**	Unidades Diborato e pentaborato
1330 e 1400	1410-1500 **(CORMIER,2006)** 1350 **(CHOWDARI, 1995)**	Estiramento de ligações B-O relacionadas a unidades estruturais BO_4 e BO_3

Uma modificação estrutural similar nas bandas associadas as unidades borato foi observada em diferentes sistemas contendo Li_2O (Meera, 1993; Ganguli, 1999 e Deppe, 1990). O efeito da adição de LiF sobre as unidades PbO_4 não foi avaliado pois as bandas relacionadas a essa unidade são localizadas abaixo de $500cm^{-1}$. A redução da intensidade da banda situada entre 1330 e $1400cm^{-1}$ e o aparecimento da banda em $780cm^{-1}$ causada pela adição de LiF indicam, de acordo com a literatura, um processo de depolimerização da rede e a formação de ligações B-F (Chowdari, 1995).

4.5 Análise dos Resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A estrutura local em torno dos átomos de boro foi também caracterizada através da técnica de RMN de alta resolução. A Figura 26 mostra os espectros MAS-NRM do elemento ^{11}B de três composições vítreas mais significativas. O sinal referente a unidades BO_3 (em torno de -1 a -2 ppm) e BO_4 (em torno de -17 ppm) pôde ser observado nessa figura. O aumento da concentração de LiF causa um deslocamento no espectro de RMN em comparação com a amostra sem LiF. Esse deslocamento não varia quando a quantidade de LiF aumenta.

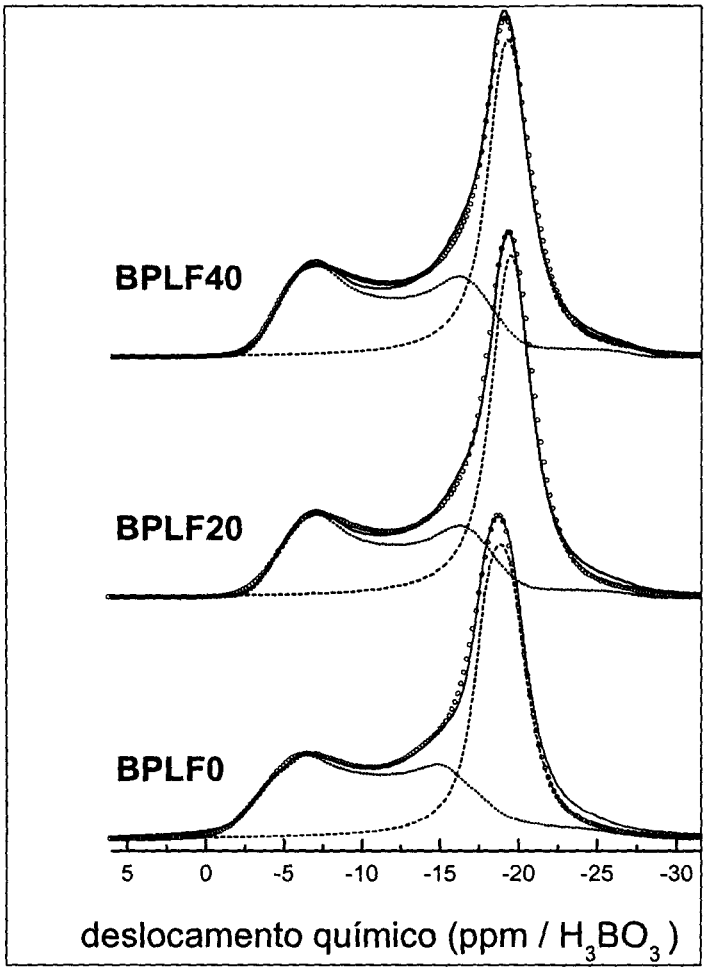


Figure 26 - Espectros ^{11}B-MAS spin-echo e respectivas simulações das amostras vítreas (a) BPLF0, (b) BPLF20, (c) BPLF40. Circulo: experimental. Linha contínua: simulação. Linhas pontilhadas: átomo de boro em coordenação trigonal. Linhas tracejadas: átomo de boro em coordenação tetraédrica.

Através da simulação desses espectros, é possível determinar a fração de átomos de boro em coordenação tetraédrica e trigonal. Nessa simulação, os seguintes parâmetros de acoplamento do núcleo ^{11}B devem ser determinados: (i) o parâmetro de acoplamento quadrupolar χ entre o gradiente de campo elétrico (efg) no sitio e o momento de quadrupolo elétrico do núcleo ^{11}B, (ii) o parâmetro η de assimetria do tensor efg e (iii) o deslocamento químico isotrópico δ_{iso} (Smith, 1999). Os espectros simulados são também apresentados na Figura 26 sendo a população de íons B_3 e B_4 calculada e os parâmetros de acoplamento acima citados apresentados na Tabela VI.

Tabela VI - Parâmetros de interação e da fração dos sítios de boro obtidos a partir da simulação dos espectros RMN do elemento ^{11}B.

BPLF	δ_{iso} [ppm]		χ [MHz]		η		Fração dos sítios boro	
	$^{[3]}B_A$	$^{[4]}B_B$	$^{[3]}B_A$	$^{[4]}B_B$	$^{[3]}B_A$	$^{[4]}B_B$	$^{[3]}B_A$	$^{[4]}B_B$
0	-0,9±0,2	-17,0±0,1	2,55±0.05	1,08±0,05	0,25±0,03	0,00±0,05	0,47±0,05	0,53±0,05
20	-1,8±0,2	-18,2±0,1	2,57±0.05	0,90±0,05	0,20±0,05	0,00±0,05	0,40±0,05	0,60±0,05
40	-1,8±0,2	-18,0±0,1	2,57±0.05	0,90±0,05	0,20±0,05	0,00±0,05	0,46±0,05	0,54±0,05

Como pode ser observado na tabela VI, existe uma pequena diferença entre os parâmetros de acoplamento da amostra sem LiF e das amostras que contém LiF. A fração de espécies B_3 e B_4 é praticamente igual com um pequeno excesso de unidades B_4. Pelo que sabemos, essa é a primeira vez que a quantidade de espécies B_3 e B_4 foi determinada nesse sistema ternário. A quantidade de espécies B_3 e B_4 na amostra BPLF0 está em bom acordo com aquela determinada por Bray (1963) e Wright (2001) para a mesma composição vítrea. Assim, ainda que os resultados de espectroscopia Raman mostrem uma variação significativa das unidades moleculares, a razão entre as unidades BO_3/BO_4 permanece praticamente constante se for considerado o erro das medidas

4.6 Análise das Medidas de Impedância Complexa

Inicialmente, os diagramas experimentais foram deconvoluídos com a ajuda do programa computacional Zview for Windows através da realização do ajuste entre as curvas teóricas e experimentais utilizando o modelo de circuitos equivalentes. A análise dos dados experimentais foi dividida em duas partes: inicialmente os diagramas de impedância foram analisados em relação à contribuição da matriz vítrea e da presença de

uma fase cristalina e em uma segunda parte, analisamos a condutividade elétrica em função da composição e temperatura.

4.6.1 Resultados das medidas de condutividade elétrica ac

Para as amostras contendo menos de 15 % mol de LiF não foi possível medir a curva de impedância com precisão em baixas temperaturas pois a condutividade elétrica era muito baixa em relação aos efeitos de eletrodo havendo uma grande imprecisão nas medidas e uma baixa razão sinal/ruído. A Figura 27 apresenta o diagrama de impedância no plano complexo da amostra BPLF15 obtido a 330°C e normalizado pelo fator geométrico. Para análise desse diagrama, foi utilizado o circuito equivalente do tipo ZARC-Cole (Macdonald, 1985).

Pode-se observar a existência de um único semicírculo. Nesse diagrama, cada ponto experimental corresponde a uma freqüência de medida cujo valor aumenta da direita para a esquerda e a curva contínua representa o ajuste obtido utilizando o circuito equivalente.

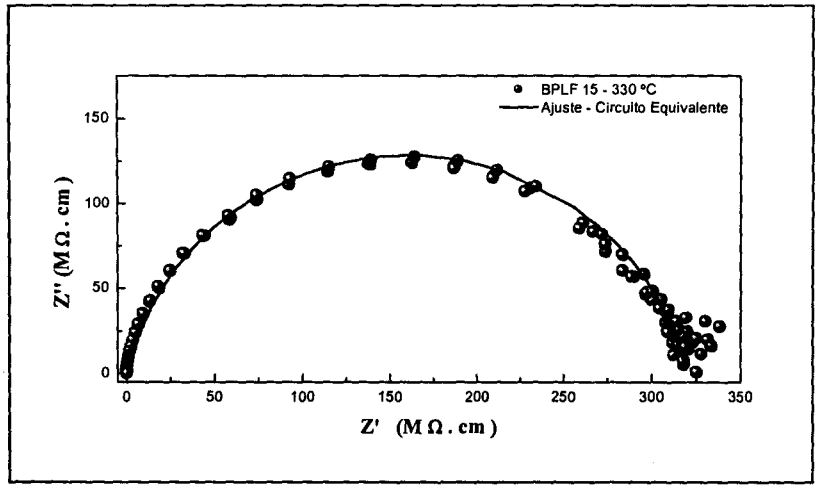


Figura 27 - Diagrama de impedância da amostra vítrea BPLF15 obtido a temperatura de 330 °C. A linha contínua representa o ajuste utilizando o circuito equivalente.

A Figura 28 mostra os espectros de impedância para as amostras vítreas BPLF20, 30 e 40 medidos em temperaturas variando de 210 a 330°C. Em todos os casos podemos notar um comportamento típico para vidros descritos por uma única relaxação não Debye ou seja, um único semicírculo descentralizado. O ajuste teórico para os resultados experimentais foi feito utilizando o mesmo circuito equivalente utilizado na análise da amostra BPLF 15. Observando os diagramas das amostras BPLF20 e 30 que

foram medidos nas mesmas temperaturas, podemos verificar que a partir da característica dos gráficos o aumento da quantidade de LiF causa um aumento na condutividade.

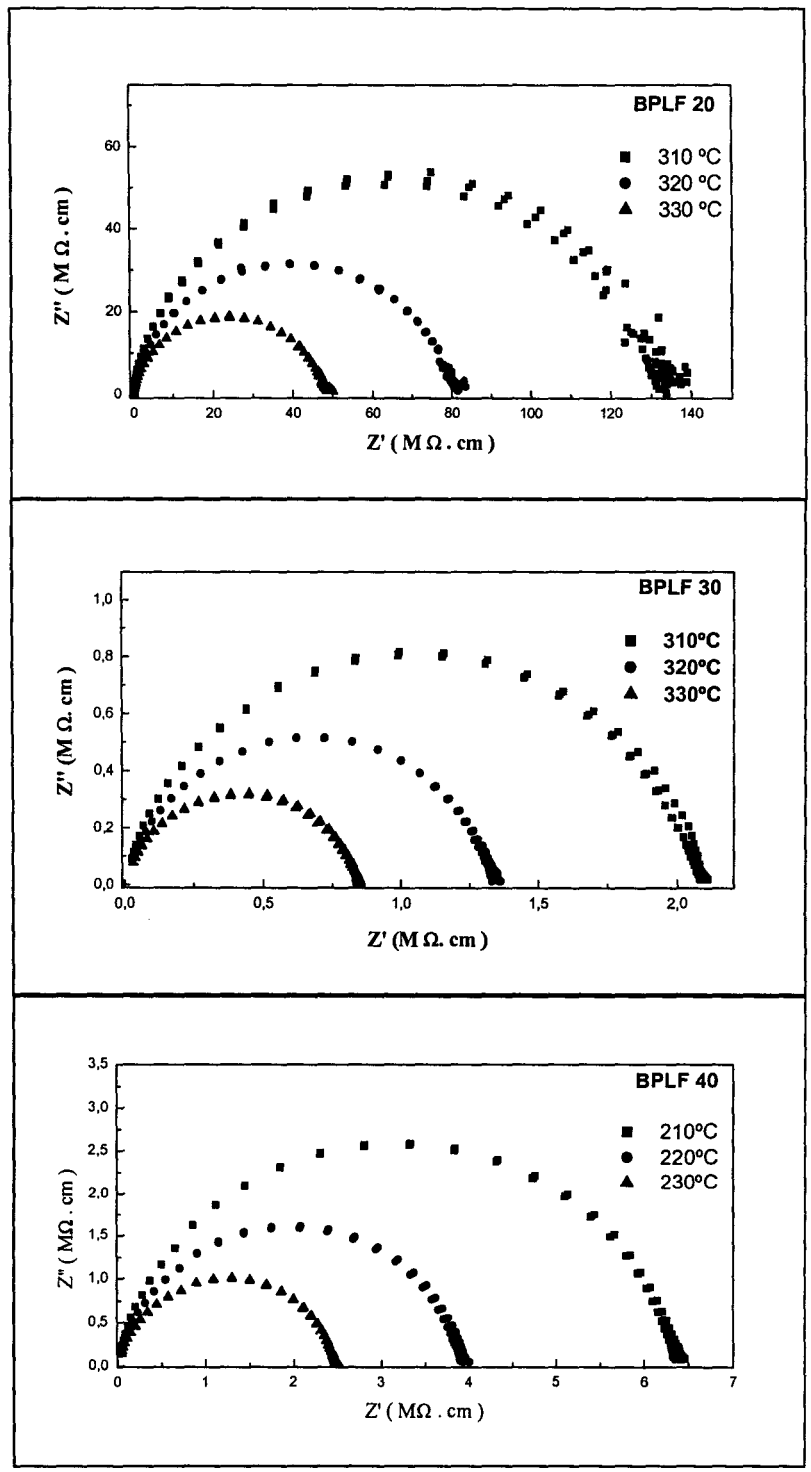


Figura 28 - Diagramas de impedância das amostras vítreas BPLF 20, 30 e 40 obtidos em três diferentes temperaturas.

Nos diagramas da Figura 28 pode-se observar mais de um ponto de medida em baixas freqüências nos arcos de menor temperatura para as amostras BPLF20 e BPLF30. Isto se deve ao fato de que para cada temperatura foram realizadas três medidas consecutivas que apresentam entre si pequenas diferenças devido a variação de temperatura.

Com relação à amostra BPLF45, cujo diagrama pode ser observado na Figura 29, embora através das medidas de difração de raios X tenha sido observada a presença de cristalização durante o processo de fusão, a medida de impedância não apresentou contribuição visível (outro semicírculo) característico de uma fase cristalina. Segundo Souza (2005) a contribuição das fases cristalinas é muito pequena pois a matriz vítrea tem resistência muito maior e não permite a observação dessa contribuição.

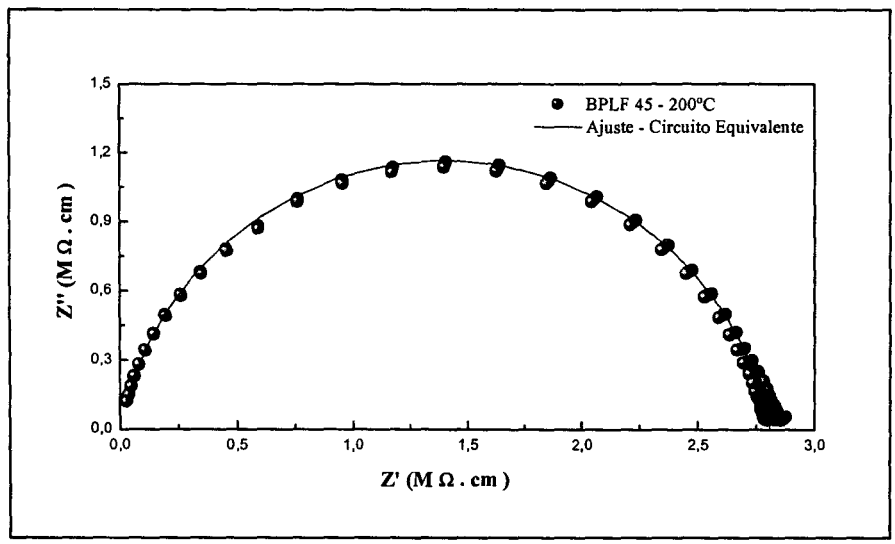


Figura 29 - Diagrama de Argand da amostra vítrea BPLF45 obtido a temperatura de 200°C. A curva contínua representa o ajuste utilizando um circuito equivalente.

A Figura 30 apresenta o diagrama de impedância da amostra BPLF50 obtido a 290°C. Conforme foi mostrado anteriormente, essa amostra apresentou um processo de devitrificação importante durante o processo de obtenção da amostra. Contrariamente ao observado na amostra BPLF45, a medida de impedância complexa nesse caso mostra claramente a presença de um segundo semicírculo devido a presença de fases cristalinas em uma quantidade significativa em relação à matriz vítrea. Na região de mais baixa freqüência, observa-se um comportamento linear que pode ser atribuído a difusão de íons ou a polarização no eletrodo (Maia, 2004). Na análise desse diagrama utilizamos o

circuito equivalente descrito na seção 3.2.7.1, cujo ajuste pode ser visualizado na forma de uma linha contínua na Figura 30.

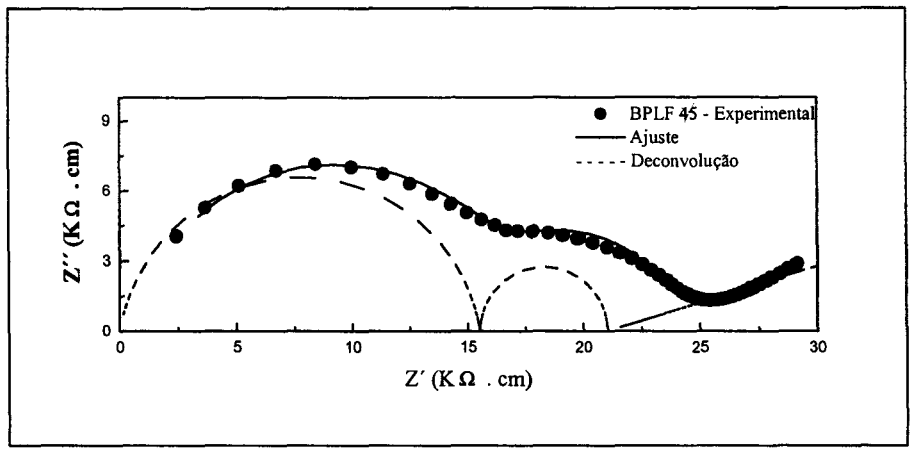


Figura 30 - Diagrama de impedância da amostra BPLF50 medido a 290°C. A linha contínua foi obtida utilizando o modelo de circuito equivalente. A linha tracejada mostra a deconvolução do espectro.

A amostra BPLF50 também foi analisada através da técnica de difratometria de raios x após a realização da medida por espectroscopia de impedância. A Figura 31 apresenta o difratograma de raios X obtido após as medidas elétricas em comparação com o difratograma da amostra obtida após fusão e da amostra tratada em forno elétrico a temperatura de cristalização determinada através da medida de DSC.

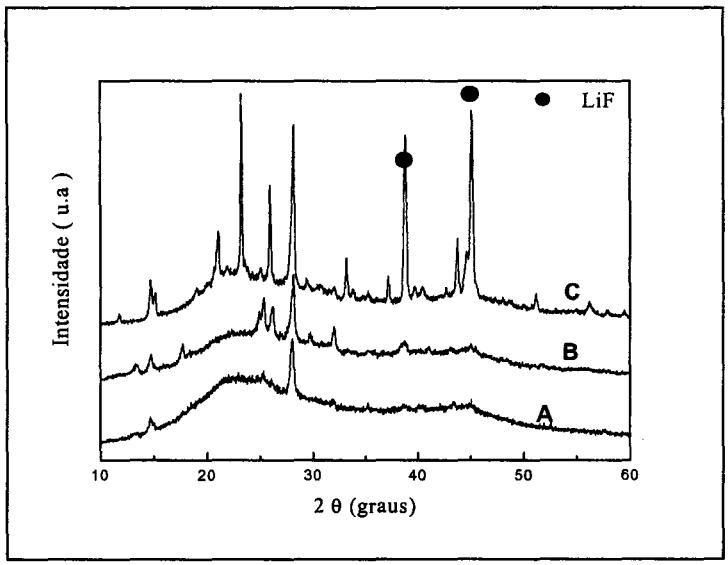
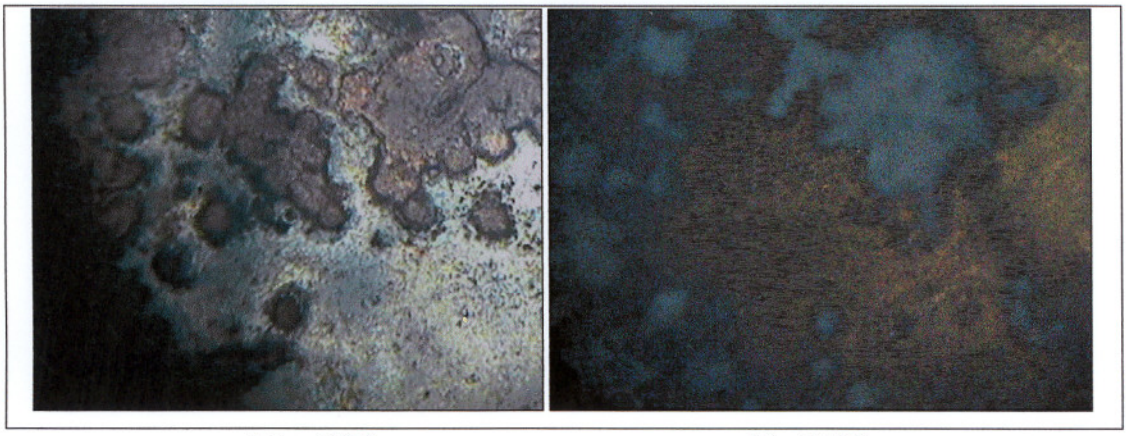


Figura 31 - Difratogramas de raios X da amostra BPLF50: (A) amostra obtida após fusão; (B) amostra submetida a medida elétrica a 290°C e (C) amostra submetida a tratamento térmico a 510 °C durate 5h.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Conforme pode ser observado, após a medida elétrica, a amostra apresentou um maior grau de cristalização. A única fase cristalina que pôde ser identificada é a fase LiF. Assim, durante o processo de medida elétrica podemos afirmar que ocorreu a formação de diferentes fases cristalinas, entre elas a fase LiF.

Ambas as faces da amostra BPLF50 submetidas à medida elétrica foram analisadas por microscopia óptica (Figura 32). O campo ac geralmente atua redistribuindo as cargas pelo volume da amostra. O processo de devitrificação neste caso pode ocorrer pelo fato de que a aplicação deste campo elétrico permitir o movimento, mesmo a pequenas distâncias, dos portadores de carga. Estes ao saltarem de um potencial para outro podem interagir com outros íons nucleando pequenos cristais que poderão crescer se a energia proveniente do campo for mantida (Souza, 2005).



(a) ~1000 μm (b) ~1100 μm

Figura 32 - Microscopia óptica das superficies da amostra BPLF50 submetidas a medida elétrica mostrando lados opostos (a) e (b) das faces em contato com os eletrodos.

4.6.2 Medida da condutividade elétrica em função da temperatura

Através das medidas de condutividade elétrica foi possível obter informações sobre a condutividade e energia de ativação para as diferentes amostras. A Figura 33 apresenta, a título de exemplo, as medidas realizadas para a amostra BPLF25 em diferentes temperaturas.

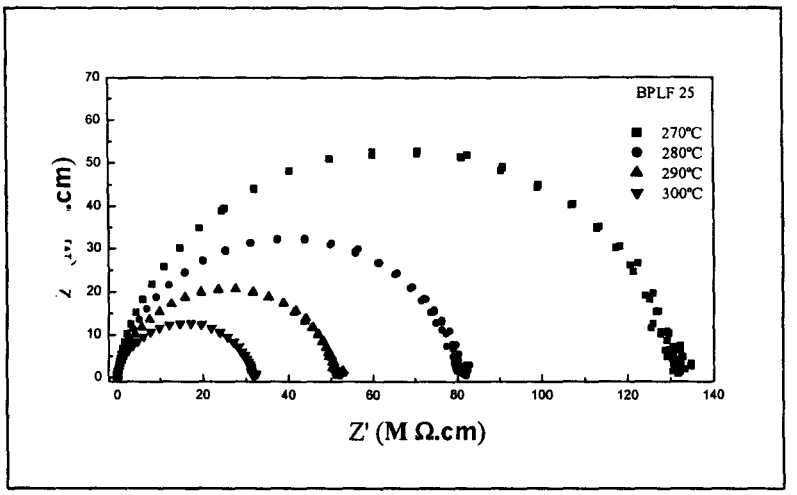


Figura 33 - Diagrama de impedância complexa da amostra BPLF25 obtido a diferentes temperaturas.

A Figura 34 apresenta a variação da condutividade ac em função da temperatura para toda série de amostras vítreas. Pode-se observar que o valor da condutividade aumenta à medida que a quantidade de LiF e a temperatura aumentam. Em todos os casos, o processo de condução segue a lei de Arrhenius com uma única energia de ativação aparente (Ea). A energia de ativação de cada amostra foi calculada através do coeficiente angular das retas. A tabela VII apresenta os valores de condutividade e energia de ativação.

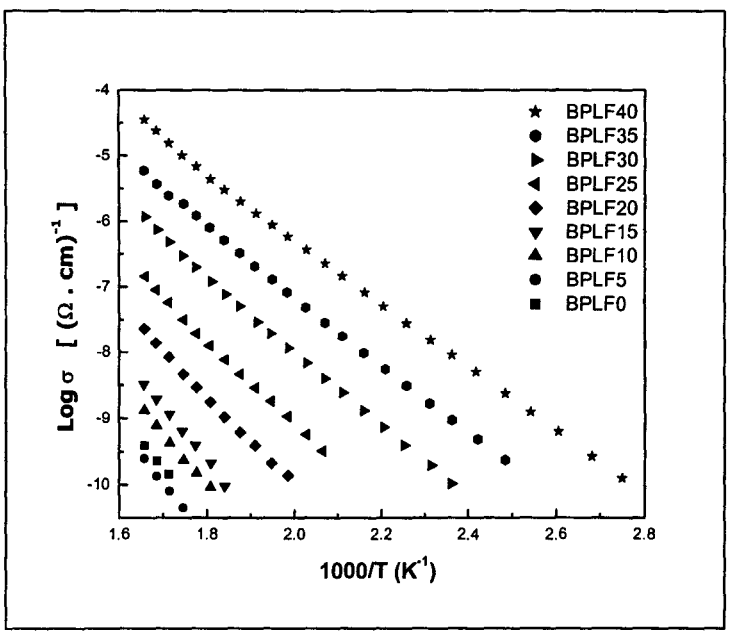


Figura 34 - Variação da condutividade das amostras BPLF em função da temperatura.

A Figura 35 apresenta a variação da condutividade medida à 330°C em função da quantidade de LiF. O maior valor de condutividade foi obtido para a amostra BPLF45. Resultados semelhantes foram observados por Gressler (1989) para os vidros do sistema $PbO-PbF_2-B_2O_3$. Segundo Gressler, para altas concentrações de B_2O_3 (acima de 50%) com a adição de PbF_2 existe um valor no qual a condutividade tende a ser constante. A Figura 35 mostra a mesma tendência de estabilização do valor da condutividade para os vidros BPLF.

Tabela VII – Condutividade elétrica e energia de ativação das amostras BPLF

BPLF	**Condutividade ($S.cm^{-1}$) em função da Temperatura em (° C)**			**E_a (eV)**
	130	**200**	**330**	
0	-	-	$3,93 . 10^{-10}$	1,5 ± 0,7
5	-	-	$2,49 . 10^{-10}$	1,7 ± 0,4
10	-	-	$1,34 . 10^{-9}$	1,5 ± 0,6
15	-	-	$3,27 . 10^{-9}$	1,6 ± 0,4
20	-	-	$2,34 . 10^{-8}$	1,3 ± 0,3
25	-	-	$1,45 . 10^{-7}$	1,3 ± 0,2
30	-	$2,5 . 10^{-9}$	$5,99 . 10^{-6}$	1,1 ± 0,1
35	$2,5 . 10^{-10}$	$1,6 . 10^{-8}$	$1,18 . 10^{-6}$	1,0 ± 0,1
40	$2,5 . 10^{-9}$	$1,6 . 10^{-7}$	$3,55 . 10^{-5}$	1,0 ± 0,1

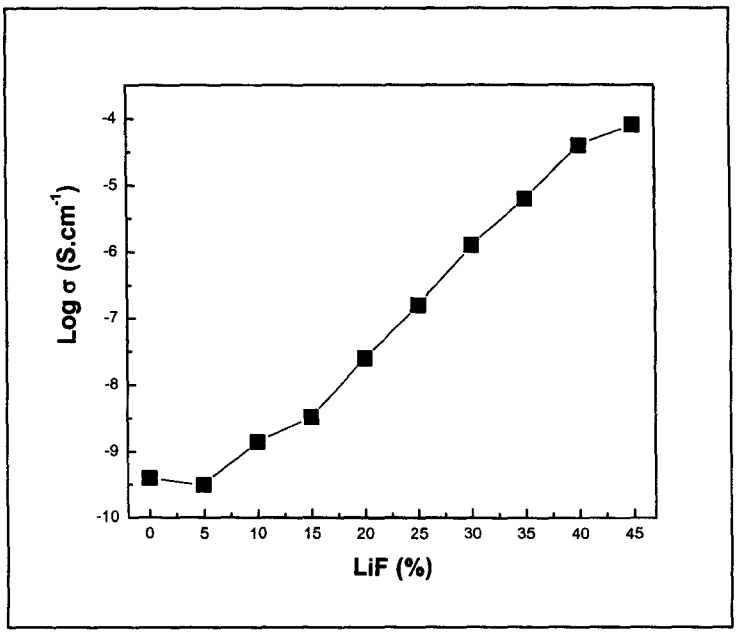


Figura 35 - Variação do log da condutividade elétrica à 330 °C em função da quantidade de LiF.

Tabela VIII - Comparação da condutividade elétrica de alguns vidros boratos e silicatos com relação a condutividade elétrica da amostra vítrea BPLF40 deste trabalho à 100°C.

Composição	**σ (Ω . cm)$^{-1}$ a 100°C**
Tuller (1980) $55SiO_2$-$35Na_2O$-$10Na_2SO_4$	$1,58 . 10^{-5}$
Tuller (1980) $60SiO_2$-$40Li_2O$	$1,0 . 10^{-6}$
Souza (2005) $50BO_{1,5}$-$30PbO$-$20PbF_2$	$1,0 . 10^{-7}$
Nascimento (2000) $50B_2O_3$-$30K_2O$-$20Al_2O_3$	$3,1 . 10^{-10}$
BPLF40	$2,72 . 10^{-10}$
Tuller (1980) $30Cs_2O$-$70SiO_2$	$6,25 . 10^{-9}$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A Tabela VIII compara a condutividade elétrica à 100°C da amostra vítrea BPLF40 em relação a alguns vidros silicatos e boratos. A condutividade da amostra BPLF40, embora inferior ao valor de outros sistemas vítreos, apresenta uma região de formação vítrea relativamente extensa (até 40 mol% de LiF) se comparado à composição $50BO_{1,5}$-(50-x)PbO-xPbF_2 estudada por Souza (2005), por exemplo, onde foram obtidas amostras totalmente vítreas para contendo no máximo 20 mol% de PbF_2.

5. Conclusões

Esse trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização estrutural e elétrica de amostras vítreas com composição $50B_2O_3$-(50-x)PbO-xLiF, sendo x = 0,5,10,15,20,25,30,35,40,45 e 50 (mol %). Ao nosso conhecimento, esse foi o primeiro estudo estrutural e das propriedades elétricas desse sistema contendo uma quantidade de LiF superior a 20 mol %.

Através das medidas de difração de raios X foi constatado que amostras contendo uma quantidade de LiF superior a 40 mol % apresentam o fenômeno de devitrificação durante o processo de resfriamento após fusão. As medidas de DSC mostram que o aumento da quantidade de LiF causa uma diminuição significativa no valor da temperatura de transição vítrea. Para a amostra contendo 40 mol% de LiF foi observado um aumento abrupto no valor de Tg. De acordo com a literatura, a diminuição no valor de Tg está relacionada a substituição dos íons O por íons F e pela conseqüente formação de ligações B-F que tem energia de ligação menor que as ligações B-O. A estabilidade frente a devitrificação também diminui a medida que a quantidade de LiF aumenta.

Medidas de difração de raios X em amostras tratadas a 510°C mostraram que ocorre a cristalização de diferentes fases cristalinas que não puderam ser identificadas. Para amostras contendo acima de 40 mol% de LiF, observou-se a formação da fase cristalina LiF.

A técnica de RMN mostrou que a quantidade de unidades BO_3 e BO_4 permanece praticamente constante em todo o intervalo de composição ainda que mudanças estruturais significativas ocorrem ao nível das unidades moleculares (diborato, metaborato, anéis de boroxol, etc.).

A caracterização elétrica foi realizada através da técnica de espectroscopia de impedância complexa, onde foi possível observar que o aumento da concentração de LiF em substituição ao composto PbO levou a um aumento significativo da condutividade. A variação da condutividade com a temperatura segue a lei de Arrhenius e apresenta somente uma energia de ativação. A condutividade alcançou valores da ordem de 10^{-5} S/cm a 330°C para a amostra BPLF40, superando em cinco ordens de grandeza o valor de condutividade da composição BPLF0 na mesma temperatura.

Não foi possível fazer uma correlação direta entre os dados estruturais e as medidas de condutividade. Os dados de densidade mostraram apenas que a substituição do PbO pelo LiF leva a formação de uma estrutura mais aberta o que poderia facilitar o movimento dos íons lítio na rede.

Finalmente, esse trabalho também proporcionou a construção de um dispositivo que poderá ser utilizado na demonstração do processo de condução elétrica em materiais vítreos condutores para alunos do ensino médio. A descrição desse aparato encontra-se no Anexo I dessa dissertação. O Anexo II descreve uma breve história do vidro que deverá ser apresentada aos alunos para uma melhor compreensão da importância dos materiais vítreos antes da utilização do dispositivo para demonstração das propriedades de condução elétrica nestes materiais.

Referências Bibliográficas

ABIVIDRO, **2006**, http://www.abividro.org.br.

ATKINS, Physical Chemistry, **2006**, 7th edition, c.16, 203, Vol. 2.

AVANSI, W. J., **2006**, "Modificação e Cristalização do Sistema Vítreo $BaO-B_2O_3-RO_2$ (R = Ti, Si) Utilizando a Radiação de um Laser de CO_2", Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos-SP.

BONK, F. A., **2001**, "Caracterização da Estrutura de Curto Alcance em Sólidos Inorgânicos Através da Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução", Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos-SP.

BRAY, P.J., M. Leventhal, H.O. Hooper, **1963**, "Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Structure of Lead Borate Glasses", Phys. Chem. Glasses, 4 (2), 47-66.

CHOWDARI, B.V.R. e Zhou Rong, **1995**, "Study of the Fluorinated Lithium Borate Glasses", Solid State Ion., 78, 133-142.

CIÊNCIA HOJE, **2003**, http://cienciahoje.uol.com.br/view/1958.

CORMIER, L., O. Majérus, D.R. Neuville e G. Calas, **2006**, "Temperature-Induced Structural Modifications Between Alkali Borate Glasses and Melts", J. Am. Ceram. Soc., 89, 13, jan.

DEBYE, P., **1945**, Polar Molecules, (Dover, New York).

DEPPE, J., M. Balkanski e R. F. Wallis, **1990**, "Lattice-dynamics Network-dynamics Studies of Vibrational Modes in Lithium-doped Borate Glasses" Ph. Rev. B, V.41, N. 11.

DING, Y. Et al., **1995**, "Second Order Optical Nonlinearity of Surface Crystallized Glass With Lithium Niobate", J. Appl. Phys., V. 77, N. 5, p. 2208-2210.

DYRE, J.C., **1988**, "The Random Free Energy Barrier Model for ac Conduction in Disordered Solids", J. App. Phys., 64, 2456-2468.

DYRE, J. C. e T. B. Schrøder, **2000**, "Universality of ac conduction in disordered solids", Reviews of Modern Physics, Vol. 72, nº 3, 873-892.

ELLIOTT, S.R., **1990**, "Physics of Amorphous Materials", Longman, London, p. 6.

FEITOSA, A. C. F., **2004**, "Síntese, Cristalização e caracterização de Vidros do sistema $TiO_2-BaO-B_2O_3$", Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos-SP.

GANGULI, M., M. H. Bhat e K. J. Rao, **1999**, "Role of PbO in Lithium Ion Transport in $Li_2O-PbO-B_2O_3$ Glasses", Mat. Res. Bull., Vol. 34, Nº 10-11, p. 1757-1772.

GANGULI, M. e K. J. Rao, **1999**, "Structural Role of PbO in $Li_2O-PbO-B_2O_3$ Glasses", J. Solid. Statev Chem., p. 65-76.

GRESSLER, C.A. e J. E. SHELBY, **1988**, "Lead Fluoroborate Glasses", J. Appl. Phys. 64 (9), 4450-4453.

GRESSLER, C.A. e J. E. SHELBY, **1989**, "Properties and Structure of $PbO-PbF_2-B_2O_3$ Glasses", J. Appl. Phys. 66 (3), 1127-1131.

INGRAM, M.D., **1985**, "The Impact of Recent Developments on the Theory of and Prospects for Ionic Conduction in Glass", J. Non Cryst. Solids, Vol. 73, 247-253.

KAMITSOS, E.I. e G.D. Chryssikos, **1991**, "Borate Glass Structure by Raman and Infrared Spectroscopies", J. of Mol. Structure, 247, 1-16.

MACDONALD, J. R., **1985**, "New Aspects of Some Small-Signal ac Frequency Response Functions".

MACDONALD, J. R., **1987**, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Material and Systems", Wiley Interscience, New York.

MACEDO, Z. S., **2003**, "Sinterização a Laser e Caracterização Física dos Compostos $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$", Tese de Doutorado, USP-IFSC, São Carlos, SP.

MACOMBER, R. S., **1988**, "NMR spectroscopy-Essential Theory and Pratice", First edition, Harcourt Brace Jovanovich, Orlando, Flórida, U.S.A.

MAIA, F. L. e A. C. M. Rodrigues, **2004**, "Electrical Conductivity and Relaxation Frequency of Lithium Borosilicate Glasses", Sol. State Ion., 168, 87-92.

MAIA, S. B., **2003**, O Vidro e Sua Fabricação (Interciência, Rio de Janeiro).

MALUGANI, J.P., G. Robert, **1980**, "Preparation and Electrical Properties of the 0,37 Li_2S-0,18 P_2S_5-0,45 LiI Glass", Solid State Ionics, 2, 519.

MEERA, B. N., A. K. Sood, N. Chandrabhas e J. Ramakrishna, **1990**, "Raman Study of Lead Borate Glasses", J. Non Cryst. Solids, 126, 224-230.

MEERA, B. N. e J. Ramakrishna, **1993**, "Raman Spectral Studies of Borate Glasses", J. Non Cryst. Solids, 159, Vol. 1-2, p. 1-21.

MOREY, G. W.,**1938**, "The Properties of Glass": Reinhold Publishing Corp.

MÜLLER, R., E. D. Zanotto e V. M. Fokin, **2000**, "Surface Cristallization of Silicate Glasses: Nucleation Sites and Kinetics" J. Non Cryst. Solids, V. 274, p. 208-231.

NASCIMENTO, M. L. F., **2000**, "Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos", Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo.

PARANÁ, D. N. S., **1998**, Física – Volume 1, 6ª edição, Editora Ática, São Paulo.

PARTRIDGE, G. ,**1994**, "An Overview of Glass Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications", Glass Technol., V. 34, N. 3, p. 116-127.

POOLE, C. P. Jr. Et al.,**1987**, "Theory of Magnetic Resonance", 2 Ed., CRC Press, Boca Raton.

RAO, P. V., V. Ravikumar e N. Veeraiah, **2000**, "Certain Electrical Properties of LiF-PbO-B_2O_3", Indian J. of Pure & Applied Phys., Vol. 38, p. 146-154.

SHELBY, J. E., **1997**, Introduction to Glass Science and Technology (RSC Paperbacks, Cambridge).Cap. 1.

SMITH, M. E. e E. R. H. van Eck, **1999**, "Recent Advances in Experimental Solid State NMR Methodology for Half-integer Spin Quadrupolar Nuclei", 34, 159-201.

SOKOLOV, I. A., I. V. Murin, V. N. Naraev and A. A. Pronkin, **1999**, "On the Nature of Current Carriers in Alkali-Free Glasses Based on Silicon, Boron and Phosphorus Oxides", Glass Phys. And Chem., Vol. 25, N° 5, p. 454-468.

SOKOLOV, I. A., I. V. Murin, N. A. Mel'nikova and A. A. Pronkin, **2002**, "Electrical Properties and the Structure of Halogen-Containing Lead Borate Glasses: I. The PbF_2-$2PbO.B_2O_3$ System", Glass Phys. And Chem., Vol. 28, N° 5, p. 296-302.

SOKOLOV, I. A., I. V. Murin, N. A. Mel'nikova and A. A. Pronkin, **2002**, "Electrical Properties and the Structure of Halogen-Containing Lead Borate Glasses: II. The PbF_2-$2PbO.B_2O_3$ System", Glass Phys. And Chem., Vol. 28, N° 5, p. 303-308.

SOUZA, J.E., **2005**, "Estudo das Propriedades Elétricas de Vidros Oxifluoroboratos de Chumbo Pela Técnica de Espectroscopia de Impedância", Dissertação de Mestrado, São Carlos-SP, USP.

SOUZA FILHO, A. G., I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, M.C.C. Custódio, R. M. Lebullenger e A. C. Hernandes, **1999**, "Raman Spectroscopy Study of High B_2O_3 content Lead Fluoroborate Glasses", J. of Raman Spect., 30, 525-529.

STEJSKAL, E. O. et al., **1994**, "High Resolution NMR in the Solid State, Fundamentals of CP/MAS", 1 Ed. Oxford University Press, New York.

TAKAISHI, T., J. Jin, T. Uchino, T. Yoko, **2000**, "Structural Study of PbO-B_2O_3 Glasses by X-ray Diffraction and ^{11}B MAS NMR Techniques", J. Am. Ceram. Soc., 83 (10), 2543-2548.

TULLER, H. L., D. P. Button e D. R. Uhlmann, **1980**, "Fast Ion Transport in Oxide Glasses", J. N. Cryst. Solids, 40, 93-118.

WADA, M., M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, **1983**, "Preparation and Ionic Conductivity of New B_2S_3-Li_2S-LiI Glasses", Mat. Res. Bull., 18, 189.

WANG, B, S. P. Szu e M. Greenblatt, **1991**, "Structure and Ionic Conductivity in Lithium-Lead-Borate Glasses", J. Non Cryst. Sol., 134, 249-258.

WATANABE, S., **1997**, Propriedades Óticas e Espectroscópicas de Vidros – Notas de aula do curso de pós-graduação – USP/São Paulo.

WRIGHT, A. C., **2001**, "The Chemical Structure of Oxide Glasses: A Concept Consistent With Neutron Scattering Studies ?", Fiz. Khim. Stekla, 27(2), 145-171.

ZARZYCKI, J., **1991**, "Glasses and the Vitreous State", Cambridge University, Cambridge, p.8.

Anexo I. Descrição do Dispositivo para Demonstração da Condutividade Elétrica em Vidros Condutores para Alunos do Ensino Médio

Pesquisas com materiais vítreos condutores tem sido realizadas de modo a produzir de sensores de gás à baterias menores e compactas para equipamentos eletrônicos portáteis como: telefones celulares, dispositivos eletrocrômicos (janelas inteligentes), laptops, palmtops e outros equipamentos que necessitam de uma fonte de energia relativamente alta e com grande tempo de duração. Entre as décadas de 60 e 70 estas pesquisas se intensificaram na busca de um sistema de armazenamento e conversão de energia por meios eletroquímicos utilizando-se materiais sólidos como o vidro. O interesse justificou-se devido à necessidade de uma alternativa para a possível escassez dos combustíveis fósseis e uma busca neste sentido por uma energia limpa e totalmente reciclável (Nascimento, 2000).

Utilizando as amostras vítreas que foram preparadas durante a realização desse trabalho, foi possível construir um dispositivo que poderá ser utilizado em sala de aula para demonstrar os conceitos básicos da dependência da condutividade elétrica em amostras vítreas condutoras em função da temperatura e da composição.

A utilização desse dispositivo didático deverá ocorrer quando o professor estiver desenvolvendo o tópico eletrodinâmica que é ministrado para alunos da 3ª série do ensino médio. Nesse tópico, o conceito das grandezas físicas como corrente, tensão e resistência elétrica devem ser trabalhadas. Normalmente, todas as características de resistência elétrica são discutidas em função de materiais metálicos puros onde a resistência elétrica aumenta com a temperatura. Esse aumento ocorre pelo fato de que em um metal puro, o aquecimento causa aumento de agitação dos átomos dificultando a passagem dos elétrons livres que são os portadores de corrente.

No caso de alguns outros materiais não metálicos, a resistência diminui com o aumento da temperatura. Para o carvão, por exemplo, há diminuição da resistência elétrica com a temperatura pois, nesse caso, embora o aumento da temperatura cause a agitação dos átomos dificultando o movimento dos elétrons livres, ao mesmo tempo, ocorre o aumento do número de elétrons livres gerando uma diminuição da resistência elétrica. No caso dos vidros, como já descrevemos anteriormente, o aumento da condutividade em função da temperatura é explicado através de um processo de salto através de uma barreira provocando assim o movimento de cargas. O dispositivo desenvolvido a partir desse trabalho poderá então ser usado para demonstrar as

propriedades elétricas dos materiais vítreos em contraponto às propriedades elétricas dos materiais metálicos.

Conforme mostra a Figura 36, esse dispositivo consiste de um suporte para a amostra, uma lamparina à álcool, duas baterias de 9 Volts ligadas em série a um amperímetro com fundo de escala de 200 μA e um termopar ligado a um termômetro digital.

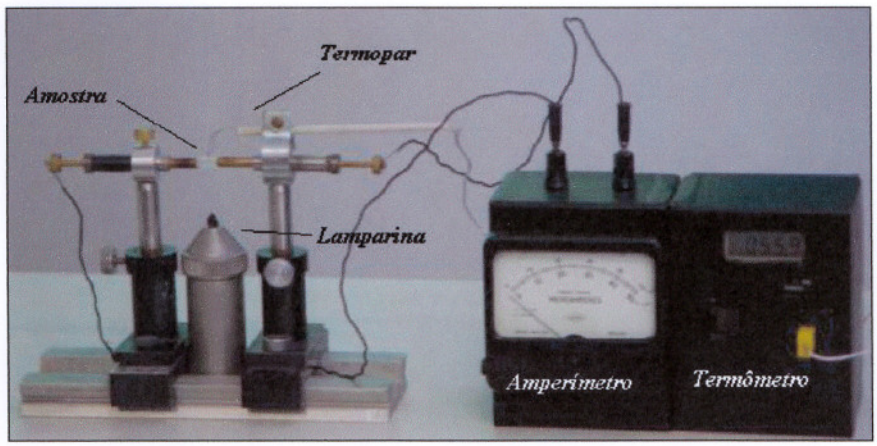


Figura 36 - Dispositivo construido com a finalidade de demonstrar o processo de condutividade elétrica em vidros condutores.

A Figura 37 apresenta o resultado das medidas de resistência elétrica feitas através desse dispositivo utilizando a amostra BPLF40 em um formato de paralelepípedo com medidas 2 x 1 x 0,4 cm que recebeu tinta de prata para melhorar o contato com o eletrodo. Os valores para a condutividade elétrica encontrados através da utilização deste dispositivo podem ser obtidos utilizando-se a equação

$$R = \rho.\frac{L}{A}, \quad \text{sendo} \quad \rho = \frac{1}{\sigma}$$

Os resultados das medidas foram dispostos na tabela IX, onde pode-se comparar o valor da condutividade para duas temperaturas diferentes que foram obtidas variando-se a altura da amostra em relação à chama. Através dessa medida e das inúmeras medidas que foram realizadas com a finalidade de testar o dispositivo, pode-se concluir que ocorre o aumento da condutividade elétrica com a temperatura para esta composição vítrea.

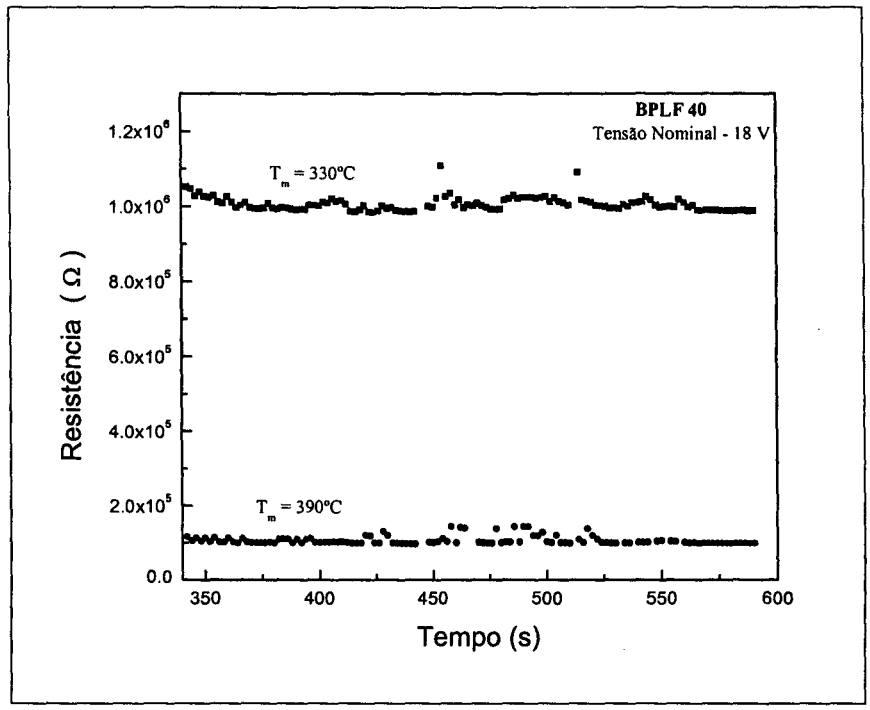


Figura 37 - Medida da Resistência elétrica da amostra BPLF40 para duas temperaturas utilizando o dispositivo experimental da Figura 34.

Tabela IX – Resistência e condutividade elétrica para duas medidas de temperatura média da amostra BPLF 40 realizadas através do dispositivo

Temperatura (°C)	**Resistência (Ω)**	**Condutividade $(\Omega \cdot Cm)^{-1}$**
330	1.008.607	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
390	107.102	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$

Anexo II

A2.1 Uma Breve História do Vidro

Esse texto tem como objetivo fornecer ao aluno de ensino médio um resumo sobre a história de desenvolvimento dos materiais vítreos e deverá ser discutido antes que os experimentos feitos com a utilização do aparato descrito no Anexo I seja realizado.

Vidros de origem vulcânica, chamados de obsidiana, já eram utilizados pelo homem desde a pré-história para a fabricação de facas, pontas de lança e outras ferramentas de corte. Quando exatamente o homem aprendeu a produzir o vidro pode não ser possível precisar e talvez a obsidiana tenha dado a pista em tempos ainda muito remotos, mas o certo é que este material tem origem posterior à metalurgia e à cerâmica sendo empregado desde 5000 anos. Povos antigos como os fenícios, babilônios, egípcios e mesopotâmios já dominavam a técnica de sua fabricação, pois em escavações arqueológicas destas antigas culturas são encontrados artefatos feitos deste material. Nas proximidades de Bagdá, por exemplo, foi encontrado um cilindro de vidro datado de 2700 a.C.; no Egito, o mais antigo vidro datado é um fragmento azul escuro, onde está escrito o nome de Antef II, faraó da 11ª dinastia (2133-1991 a.C.). Mas os registros mais antigos foram encontrados na Mesopotâmia com cerca de 4500 a.C., inclusive uma receita de como fabricar vidro.

Segundo o historiador Plínio (79-23 a.C.), os fenícios descobriram acidentalmente como produzir vidro quando aportaram às margens do rio Belo na Síria (Abividro, 2006). Para se aquecerem e cozinhar os alimentos eles teriam feito fogueiras e colocado blocos de nitrato de sódio ou de potássio, que carregavam no navio, para apoiar os recipientes com os alimentos. O calor, mais o nitrato e a areia teriam dado origem a um líquido que depois se resfriou tornando-se um sólido de aspecto brilhante. Acredita-se, entretanto que esta não passa de uma lenda, já que é pouco provável que o calor de uma simples fogueira seja capaz de produzir a temperatura necessária para fundir a areia e, além disso, muitas vidrarias da antigüidade costumavam usar as areias das margens do rio Belo para produzir seus vidros o que poderia ter dado motivo poético para tal história.

Alguns pesquisadores (Maia, 2003) apontam os próprios fenícios como precursores da indústria do vidro e dizem ainda que estes como exímios comerciantes, levaram o vidro para outros povos. Entretanto outros afirmam que teriam sido os egípcios, já que algumas das peças mais antigas lá foram encontradas. O faraó egípcio

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Tutmósis II, teria trazido artesãos entre os prisioneiros de uma expedição bélica e dado início à indústria vidreira no país (Figura 38). O vidro, por sua difícil produção, era um material raro de posse apenas das classes privilegiadas (sacerdotes e a nobreza) sendo inicialmente utilizado na confecção de jóias. Já por volta de 1500 a.C. o vidro em tons opacos, principalmente na cor azul, passa a ser utilizado como pequenos frascos para óleos e perfumes. Uma produção maior de vidro, graças à técnicas novas como o sopro de fole, permitiu que este material fosse mais utilizado tornando-se mais popular. Vidreiros e talhadores de vidro vindos da Mesopotâmia estabeleceram-se no baixo Egito desenvolvendo a fabricação de vidro mosaico, vidro entalhado, o gravado e o vidro com decoração de esmalte no fim do século II a.C.

Figura 38 - Artefatos e produção do vidro Egípcio.

Quando Roma domina o cenário mundial, o vidro é anexado a cultura deste povo e surgem novas técnicas para a sua produção. A cana de vidreiro, uma vara de metal com origem na Fenícia do séc. I a.C. da origem à cana oca usada para soprar o vidro dentro de um molde o que possibilitou a fabricação em série de manufaturados. Os romanos também foram os primeiros a utilizar vidros em janela, invento que tornaria bem iluminado e protegido das intempéries o interior de suas residências.

Entre os séculos 1100 e 1200 d.C. surgiu uma técnica revolucionária que permitia produzir grandes placas de vidro plano (Ciência Hoje, 2003). Esta técnica consistia em soprar numa cana uma quantidade de vidro. O sopro associado à rotação gerava um disco achatado que depois era partido ao meio e posto para recozer produzindo placas planas (Figura 39).

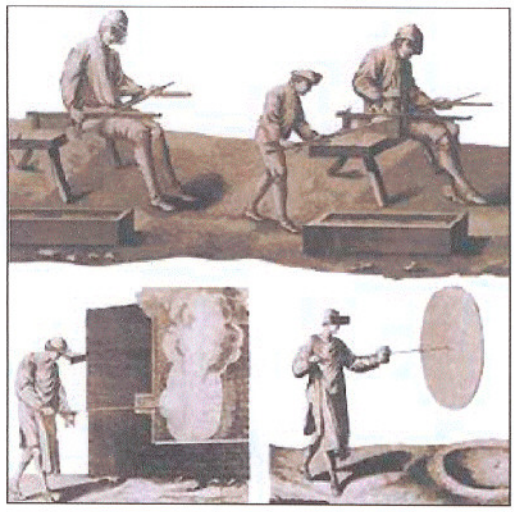


Figura 39 - Processo de centrifugação para produção do vidro plano. Imagens retiradas do livro "The Corning Glass Center".

O Baixo Império romano conservou o monopólio do vidro até o século XIII quando então Veneza passou a introduzir mestres artesãos gregos em suas oficinas, o que trouxe grande prosperidade para esta indústria. Algumas substâncias que eram utilizadas na produção do vidro foram substituídas por outras como, por exemplo, o potássio de algumas plantas terrestres abundantes que substituiu o sódio das algas marinhas mais raras e portanto, difíceis de obter.

Veneza predominou no mundo das vidrarias até o final do século XVII tornando famoso o "cristal de Veneza", um vidro extremamente límpido produzido neste grande centro. A denominação de "vidro murano", materiais coloridos utilizados até hoje na fabricação de bijuterias, se deve ao fato de que os venezianos com a justificativa de evitar os incêndios que os fornos poderiam causar na cidade teriam transferido suas instalações para a ilha de Murano. O real motivo desta mudança, provavelmente teria sido o fato de que eles quisessem assegurar que os seus segredos de produção não caíssem em mãos de outras nações através da migração de seus artesãos que ficavam confinados à ilha.

Apesar das medidas de segurança alguns operários, com grande risco para si e seus familiares começaram a migrar para a Alemanha onde de simples artesãos passavam a mestres vidreiros de muito prestígio. Desta migração surgiram logo dois grandes novos centros de produção de vidros: a França e a Alemanha (Bohemia).

A Bohemia, no final do século XVI começou a tornar-se importante centro de produção vítrea, pois seu vidro talhado e gravado veio de encontro às necessidades artísticas do estilo barroco. Este importante centro teve grande destaque até o final do século XVIII.

Na França Henrique IV conferiu direito exclusivo aos italianos que eram admitidos em fábricas de vidros nas várias cidades produtoras. A indústria Colbert surgiu em 1665 a fim de produzir espelhos para o palácio real. Nesta época os franceses eram os únicos capazes de produzir espelhos porque criaram um método para fabricar vidros muito planos, sendo que tal método consistia em verter o vidro em uma placa de metal e achatá-lo com um rolo de metal. Esta técnica permitia aos vidreiros franceses fabricar chapas de vidro com até 2 m de comprimento e 1,5 m de largura. Na mesma época descobriu-se que aplicando compostos de prata sobre a placa de vidro esta era capaz de refletir quase toda a luz que incidia sobre ela. Mas apesar de tudo este método de produção era bastante demorado e caro, pois para eliminar as imperfeições do vidro era necessário gastá-lo com um abrasivo durante dias.

A2.2 O vidro no Brasil

No Brasil o vidro começou a ser produzido entre 1624 e 1635 nas cidades de Olinda e Recife durante a invasão holandesa. Quatro artesãos que acompanhavam a corte do príncipe Maurício de Nassau trouxeram a arte vidreira para este país. No entanto a oficina que fabricava vidros para janelas, frascos e copos foi fechada com a partida dos holandeses. Mais tarde, já no século XVIII, por causa de interesses comerciais D. Maria I "a louca" ordenou o fechamento de todas as fábricas em terras brasileiras e daí em diante todo o vidro utilizado no Brasil passou a ser importado de Portugal, colônias inglesas e toda a Europa.

Com a vinda de D. João VI, à partir de 1º de abril de 1808, o príncipe regente aboliu o alvará que proibia a produção vidreira o que permitiu que este material voltasse a ser produzido em larga escala no país, principalmente a partir de 1812 com a instalação de uma fábrica na Bahia pelo português Francisco Ignácio da Siqueira Nobre. A fábrica produzia vidros lisos, frascos garrafões e garrafas e fechou em 1925 devido à grandes dificuldades financeiras, problemas trabalhistas, concorrência estrangeira e ação de políticos portugueses.

No ano de 1839 é aberta no Rio de Janeiro a fábrica Nacional de Vidros São Roque com processo de produção totalmente manual empregando cerca de 40 operários brasileiros e italianos.

Em 1878 nasce a Fábrica de Vidros e Cristais do Brasil em São Cristóvão no Rio de Janeiro. Esta já possuía máquinas a vapor e elétricas e fabricava vidros para lampião, copos, pratos, janelas, garrafas e frascos e seu cristal era de excelente qualidade. A fábrica empregava 600 pessoas entre operários e mestres artesãos.

Outra fábrica de destaque foi a Fratelli Vita fundada na Bahia em 1902 que produzia garrafas para sodas e refrigerantes e também cristais de qualidade. Já em 1922 um imigrante italiano de nome César Alexandre Formenti abriu um atelier no Rio de Janeiro onde criava cristais para as igrejas da cidade.

A2.3 O vidro e os Instrumentos Ópticos

No século XIII em Constantinopla já se produzia o vidro transparente de altíssima qualidade e não faltou então quem começasse a perceber que se poderia produzir este material de maneira que ele interagisse com a luz de uma forma convenientemente útil. A primeira referência histórica de uma utilidade, os óculos, foi encontrada na Itália próximo a 1300 d.C. (Paraná, 1998) e então o uso deste instrumento de visão se espalhou pela Europa. O uso de óculos aumentou em cerca de quinze anos a vida útil dos trabalhadores, principalmente daqueles que dependiam mais de boa visão para realizarem seu trabalho.

No século XVII Galileu Galilei é apresentado a luneta (inventada ao acaso por um fabricante de óculos) apenas por descrição e a aperfeiçoa passando a usá-la para observar o céu, o que transformaria de uma forma significativa o conhecimento científico da época.

Em 1668 Isaac Newton apresenta à Academia de Ciências de Londres o seu telescópio feito de espelho (Figura 40) por acreditar que o problema da aberração cromática apresentada pelos telescópios refratores jamais poderia ser resolvido. Porém, em 1758, o inglês John Dollon inventou as lentes acromáticas, que era composta por dois vidros de composições químicas diferentes: o vidro flint e o crown. A combinação dos dois vidros resolvia o problema das aberrações cromáticas permitindo a construção de telescópios refratores mais poderosos.

Figura 40 - primeiro telescópio refletor inventado por Isaac Newton.

A2.4 O Vidro na Era Moderna

Já em 1900 com o desenvolvimento industrial e de novas técnicas teve início a produção mecânica de cilindros de vidro de cerca de 1 m de diâmetro e 12 m de altura, que depois eram prensados e davam origem a placas de 3 m x 12 m. Esta produção permitiu ao vidro, em diversos processos, uma melhor espessura, recozimento e a diminuição dos defeitos que tornavam estes produtos menos regulares. Este processo de produção foi utilizado até a segunda Guerra Mundial principalmente nas indústrias dos Estados Unidos. Neste mesmo país em 1903, Michael Owens inventou a primeira máquina automática que viabilizou a produção de garrafas em escala industrial.

Em 1936 surge a fibra de vidro ou lã de vidro utilizada como isolante térmico em geladeiras, fogões e outros produtos térmicos. Tais fibras foram muito utilizadas até a década de 1990 para o isolamento térmico de geladeiras sendo depois substituídas pelo poliuretano (isolante mais eficaz), sendo que este material ainda é muito utilizado onde o poliuretano não pode atuar (fogões, por exemplo).

Em 1952 uma descoberta fantástica viria revolucionar mais uma vez a produção do vidro (Watanabe, 1997). O Sr. Pilkington, dono de uma fábrica de vidros na Inglaterra, pesquisava uma maneira de se obter vidros que apresentasse faces mais paralelas quando passando pela pia da cozinha percebeu que a gordura líquida formava uma camada totalmente regular sobre a superfície da água. Assim, em 1959 sua empresa desenvolveu um processo para fabricação de vidro plano que foi chamado float-glass.

Este processo consistia em fundir o vidro fazendo-o flutuar constantemente num banho de estanho, o que assegurava que as faces do vidro ficassem perfeitamente paralelas. Pelo efeito do seu próprio peso e do calor, a face superior tornava-se plana e transparente (polida) e com espessura uniforme. As Indústrias Pilkington patentearam o processo e obtiveram altos lucros tornando-se também a maior produtora de float-glass no mundo, o que contribuiu para um salto na fabricação de produtos que eram feitos em parte de vidro, como os automóveis, por exemplo.