

ESTUDO DOS EFEITOS DA MUDANÇA DE VALÊNCIA DO NÍOBIO EM RELAÇÃO À ABSORÇÃO ÓPTICA DE VIDROS NIOBOFOSFATOS

Eraldo Cordeiro Barros Filho e José Roberto Martinelli
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN

INTRODUÇÃO

Vidros niobofosfatos apresentam boa durabilidade química e transparência óptica na região do visível [1]. Estes vidros geralmente apresentam cor amarelada quando obtidos em ar, porém, após tratamentos térmicos em atmosfera redutora passam a apresentar uma coloração azul escuro, ou quando tratados termicamente em atmosfera oxidante, passam a serem incolores [2]. Propõe-se que estes efeitos estejam relacionados à difusão de átomos de hidrogênio ou oxigênio, respectivamente, na estrutura do vidro, ocasionando a alteração da valência do nióbio [3]. No presente trabalho são estudados vidros niobofosfatos com composição nominal ($23\text{K}_2\text{O} \cdot 40\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 37\text{P}_2\text{O}_5$). Análises espectroscópicas foram feitas a fim de se determinar a absorvância destes vidros antes e após os tratamentos térmicos com a finalidade de se determinar o coeficiente de absorção óptica μ dado pela fórmula de Beer-Lambert (Eq. 1) e relacioná-lo com o coeficiente de difusão atômico D dado pela 1ª lei de Fick (Eq. 2):

$$I = I_o \cdot e^{-\alpha x} \quad (1)$$

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

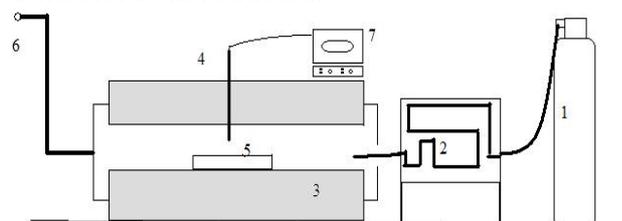
OBJETIVO

Estudar a mudança de coloração de vidros niobofosfatos tratados termicamente em atmosferas redutoras e oxidantes e propor uma explicação para este fenômeno. Determinar o coeficiente de absorção óptica antes e após tratamentos de oxi-redução a partir de análises espectroscópicas e relacioná-lo com o coeficiente de difusão

atômico. Medir a viscosidade antes e após os tratamentos térmicos e investigar se há alguma dependência desta propriedade com a mudança de valência do nióbio.

METODOLOGIA

Foram produzidos vidros niobofosfatos na forma de blocos $10\text{X}10\text{X}50 \text{ mm}^3$ a partir da fusão de matérias primas inorgânicas e lingotamento em moldes de alumínio. Amostras foram cortadas e polidas para serem analisadas por espectroscopia de absorção óptica em um espectrofotômetro Carey na faixa de 200 nm a 600 nm a fim de se determinar o coeficiente de absorção óptica. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para o tratamento de vidros em atmosfera oxi-redutora.



- 1- Cilindro de gás
- 2- Misturador de gases
- 3- Forno elétrico tubular
- 4- Termopar
- 5- amostra
- 6- Sistema de exaustão
- 7- Controlador do forno

Figura 1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no tratamento oxi-redutor

RESULTADOS

Os espectros de absorção óptica obtidos após tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e redutora são mostrados nas Figura 2 e Figura 3, respectivamente. As amostras

Nb40 1 a 4 são similares, tratadas durante 48h à temperatura de 690 ° C, apenas com pequenas variações na espessura. As amostras Nb 1H a 5H são também similares, mas tratadas termicamente a diferentes temperaturas e intervalos de tempo.

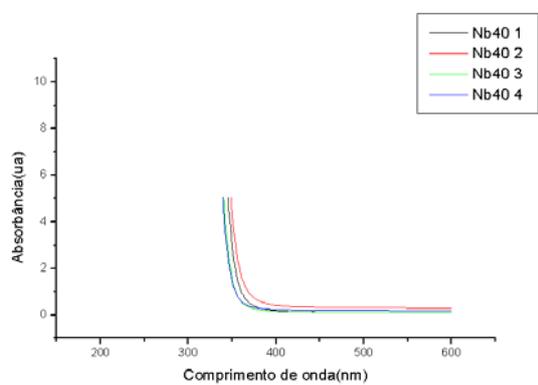


Figura 2 - Espectro de absorção óptica de vidros niobofosfatos obtidos após tratamento térmico em atmosfera oxidante.

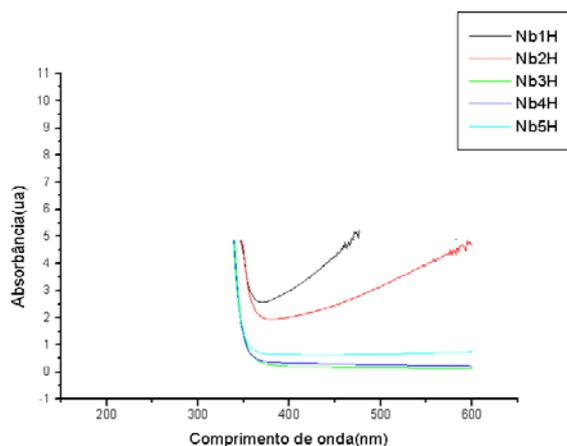


Figura 3 - Espectro de absorção óptica de vidros niobofosfatos obtidos após tratamento térmico em atmosfera redutora.

Os resultados das Figuras 2 e 3 mostram que a absorção óptica dos vidros depende do tipo de atmosfera de tratamento. Propõe-se que este efeito esteja relacionado à variação de valência dos íons de nióbio que compõem a estrutura dos vidros. Portanto, para que o vidro torne-se incolor deve-se tratá-lo termicamente em atmosfera de oxigênio e por conseqüência os íons de nióbio oxidam-se passando do estado de valência +4 para +5. O fato dos vidros tornarem-se azul escuro após tratamentos térmicos em atmosfera de

hidrogênio, deve-se à redução dos íons de nióbio passando do estado de valência +5 para +4.

A partir desses espectros pretende-se determinar o coeficiente de absorção óptica e correlacioná-los com o coeficiente de difusão atômica a partir da Eq. 3 em que N_0 é o número de fótons incidentes no vidro.

$$D = \frac{J \cdot e^{\alpha x}}{N_0 \cdot \alpha^2} \quad (3)$$

Também serão produzidas fibras de vidro após os tratamentos térmicos de oxi-redução para a determinação da viscosidade dos vidros em função do estado de valência dos íons Nb.

CONCLUSÕES

A coloração dos vidros niobofosfatos depende dos tratamentos térmicos de oxi-redução. Propõe-se que a mudança de valência do íon nióbio causa a mudança de coloração dos vidros. Pretende-se correlacionar o coeficiente de absorção óptica ao coeficiente de difusão atômico, por meio da equação de Fick e da lei de Beer Lamber, proporcionando uma compreensão dos processos de difusão atômica em vidros. As viscosidades desses vidros serão determinadas após tratamentos térmicos de oxi-redução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] James E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, The Royal Society of Chemistry (1997).
- [2] Arun K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc(1994)
- [3] Jose Maria Fernandez Navarro, El Vidrio, CSIC, (1991)

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

IAEA- Projeto IAEA RLA-3/004, CNPq (bolsa PIBIC). CLA-IPEN e IFUSP.