



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS CAUSADOS POR INCLUSÕES,
SOLARIZAÇÃO E MODIFICADORES NA
TRANSMITÂNCIA ÓPTICA DO VIDRO $40\text{BaO} \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$**

JOSÉ MARIO PRISON

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. José Roberto Martinelli**

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS CAUSADOS POR INCLUSÕES,
SOLARIZAÇÃO E MODIFICADORES NA
TRANSMITÂNCIA ÓPTICA DO VIDRO 40BaO. 60P₂O₅.**

José Mario Prison



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientador:

Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

2003

Dedico este trabalho com amor
aos meus queridos pais
e a minha querida irmã

Agradecimentos

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela colaboração, paciência e orientação na realização do trabalho.

Ao amigo de longa data Hannes Fischer que colaborou com as medidas de SAXS, ao amigo Dr. Frank Ferrer Sene pelo apoio desde o início do curso, ao amigo Paulo V. Bergo, Luciana Ghussn, Marcelo Carbonári e aqueles que já não pertencem ao grupo.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, que tanto contribuiu para que esse trabalho tornasse possível.

Ao Dr. Laércio Gomes e a Dra. Lúcia Prado pelas valiosas discussões.

Ao Dr. Walter Maigon Pontuschka pela confiança depositada durante a utilização do seu espaço de pesquisa.

Ao Walter Ussui, Walter Kenji, Chieko Yamagata que pelo apoio e contribuição.

Ao técnico Luiz Carlos que disponibilizou vários equipamentos.

Ao Laboratório de BioFísica do IF pelo uso de vários equipamentos, e a boa vontade do técnico e dos usuários em me auxiliar: Thiago Ribeiro de Oliveira, Roberto, Eduardo e Benatti.

Aos colegas de laboratório: Érica Caproni, José Fernando, Alexandre, Yone, Vanderlei, e a Rosa.

E ao bibliotecário Caro Valdir pelo ótimo atendimento prestado nas buscas das bibliografias e nos empréstimos dos valiosos livros.

Agradeço ao apoio de:

CMDMC (CEPID) FAPESP (98/14324-5) – compra de metais de transição.

Projeto FAPESP (99/08281-0) – auxílio a pesquisa.

Projeto FAPESP (96/09604-9) – utilização do difratômetro de raios X.

Projeto FAPESP (95/05172-4) – utilização do equipamento de análise térmica.

IPEN – CNEN/SP – suporte técnico.

CNPq – bolsa de estudos.

Avaliação dos efeitos causados por inclusões, solarização e modificadores na transmitância óptica do vidro 40BaO. 60P₂O₅.

Resumo

Vidros fosfato com bário foram produzidos a partir da fusão de compostos inorgânicos a 1300°C, mantidos nesta temperatura em diferentes intervalos de tempo. Os vidros foram lingotados em moldes de alumínio pré-aquecidos e recozidos na faixa de temperatura de 440°C a 520°C. Esses materiais foram analisados por análise térmica diferencial, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção óptica, EDS, espectroscopia no infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica e SAXS. Vidros que transmitem na região UV são de interesse tecnológico, embora apresentem várias limitações em aplicações ópticas. No presente trabalho foram considerados somente os fatores que causam perdas da intensidade da luz por absorção e espalhamento da radiação UV à temperatura ambiente. Os principais fatores são: presença de bolhas, estrias, grupos OH⁻, impurezas metálicas, efeito de solarização, introdução de modificadores e formação de colóides.

Para reduzir o número de bolhas foi proposto um método alternativo aplicado durante a etapa de homogeneização do líquido a 1300°C. A adição de alumínio mostrou ser eficaz para a redução de estrias nos vidros. A presença de OH⁻ limita o comprimento de onda de corte próxima a 200nm. O menor estado de oxidação de impurezas metálicas, quando presentes, é mais adequado, pois a absorção óptica é menor, comparado a metais no estado de oxidação mais alto. O efeito de solarização está relacionado com a mudança de valência, principalmente dos íons manganês e ferro. Elementos modificadores causam a formação de oxigênio não ponte (NBO) na rede vítrea, afetando o intervalo de energia (E_g) entre a banda de valência e a banda de condução desse íon. Mostrou-se que a formação de colóides em vidros fosfatos pode ocorrer quando condições redutoras são usadas no processo de síntese. Se a dimensão desses colóides for da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente, observa-se forte espalhamento provocando uma coloração alaranjada nos vidros, e limitando a transmitância óptica do vidro. A minimização ou completa eliminação desses efeitos conduz ao alargamento da banda de transmissão óptica, deslocando o comprimento de onda de corte para 200nm.

Evaluation of the effects caused by inclusions, solarization, and modifiers in the optical transmittance of 40BaO. 60P₂O₅ glass.

Abstract

Barium phosphate glasses were produced by melting inorganic compounds at 1300°C, and keeping the liquid at this temperature for different time intervals. The liquid was cast in pre-heated aluminum moulds, and the glasses were annealed in the temperature range of 440-520°C. These materials were analyzed by differential thermal analysis, X ray diffraction, optical absorption spectroscopy, EDS, FTIR, EPR and SAXS. Glasses with good transmittance in the UV region are important for technological applications, although they are very limited for optical purposes. In the present work the reasons for light absorption and scattering at room temperature in barium phosphate glasses are investigated. The main factors are: bubbles, striae, OH⁻ groups, metallic impurities, solarization effects, modifiers and colloidal formation.

To reduce the number of bubbles an alternative method used during the liquid homogenization at 1300°C is proposed. The presence of OH⁻ groups limits the cut off close to 200nm. The lower oxidation state of metallic impurities, when present in the glasses, is more convenient than higher oxidation states, because the optical absorption is the lowest possible. The solarization is related to the valence change of manganese and iron. Modifier elements are responsible for the generation of non-bonding oxygen in the glass network, affecting the energy gap (E_g) between the valence band and the conduction band of oxygen ions. It was shown that colloidal formation in phosphate glasses can occur when reducing conditions are used in the synthesis process. If the size of these colloidal clusters is comparable with the wavelength of the incident light, a strong scattering, and consequently an orange color, is observed in the glass, limiting the optical transmittance. The minimization or complete elimination of these effects will broaden the optical transmitting band, displacing the cut off to 200nm

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	CONCEITO DOS VIDROS	3
3.2	CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUE COMPÕEM OS VIDROS ÓXIDOS	8
3.3	VIDROS FOSFATOS	9
3.4	ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA	13
3.5	FATORES DE PERDAS NA TRANSMISSÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO UV	14
3.5.1	<i>Durabilidade química</i>	15
3.5.2	<i>Bolhas e estrias</i>	17
3.5.2.1	Bolhas	17
3.5.2.2	Estrias.....	18
3.5.3	<i>Presença de grupos OH e CO₂</i>	18
3.5.3.1	Grupo OH	19
3.5.3.2	Grupo CO ₂	20
3.5.4	<i>Impurezas metálicas</i>	21
3.5.5	<i>Solarização</i>	23
3.5.6	<i>Modificadores</i>	26
3.5.7	<i>Dispersão coloidal</i>	33
3.5.8	<i>Emissão no UV</i>	34
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1	SÍNTESE DOS VIDROS	36
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AS DIVERSAS TÉCNICAS DE ANÁLISES.....	38
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1	TESTES DE DURABILIDADE QUÍMICA	46
5.2	PRESENÇA DE BOLHAS E ESTRIAS NOS VIDROS	50
5.2.1	<i>Inclusões</i>	50
5.2.2	<i>Bolhas</i>	53
5.2.3	<i>Estrias</i>	55
5.3	GRUPOS OH E CO ₂ PRESENTES NOS VIDROS FOSFATOS CONTENDO BÁRIO 56	
5.4	IMPUREZAS METÁLICAS	59
5.5	SOLARIZAÇÃO	63
5.6	MODIFICADORES.....	70
5.6.1	<i>Elementos modificadores</i>	70

5.6.2	<i>Variação do teor dos modificadores</i>	74
5.7	DISPERSÃO COLOIDAL.....	79
5.8	ESPECTRO DE EMISSÃO.....	87
6	CONCLUSÕES	92
	APÊNDICE - CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR COLÓIDES	94
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	108

1 Introdução

A possibilidade de um novo material ser aplicado como solução tecnológica, depende diretamente de suas propriedades. Várias inovações tecnológicas aconteceram a partir da descoberta de um novo material, como ocorreu com o aço na metalurgia, com os polímeros na petroquímica, com o monocristal de silício na microeletrônica e com o vidro silicato na indústria de vidros. Este último, por ser resistente à ação química da água, estável ao calor e ao frio numa ampla faixa de temperaturas, ser um bom isolante elétrico e principalmente ser transparente à luz visível, despertou o interesse no passado. Além disso, vidros silicatos são obtidos a partir de matéria prima abundante e com processo de fabricação viável, tornando-se amplamente presente em uma grande variedade de aplicações comuns e especiais. Os vidros silicatos são materiais amorfos constituídos de óxidos assim como os vidros boratos e vidros fosfatos.

As possibilidades de aplicações dos vidros fosfatos somente despontaram após um longo período de desenvolvimento, principalmente visando aumentar a durabilidade química destes materiais, fato que limitava o seu uso desde o seu descobrimento na Alemanha em 1875 por Abbe Schott e Zeiss [1].

Após a descoberta que a adição de ferro aumentava a durabilidade química dos vidros fosfatos [2], outros elementos foram introduzidos para se obter vidros resistentes à atmosfera ambiente e opticamente transparentes. Assim, o escândio e o índio foram introduzidos na composição química desses vidros [3], obtendo-se vidros fosfatos com potencial aplicação óptica, principalmente nos extremos da região do visível, a região (200 à 380nm) do ultravioleta próximo (abreviado como UV), e a região do infravermelho próximo e do infravermelho distante, designada por IV (veja a figura 1).

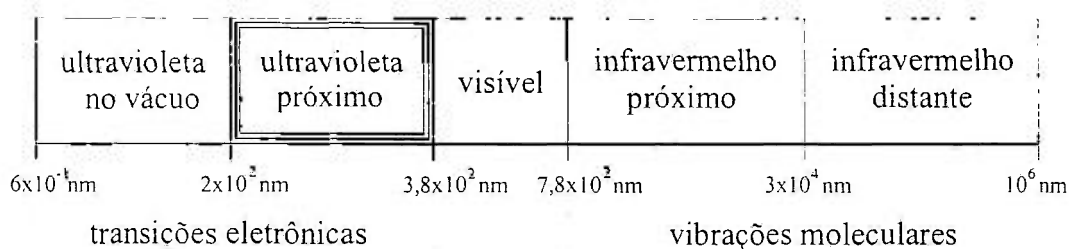


Figura 1 – Espectro de ondas eletromagnéticas mostrando as regiões do ultravioleta e do infravermelho.

Normalmente as aplicações ópticas na região do visível são possíveis por meio do uso de vidros silicatos e borossilicatos [4-6].

Vidros que apresentam transparência óptica na região do ultravioleta são de grande interesse, pois podem ser utilizados em várias aplicações, como na espectroscopia óptica como janela da lâmpada de espectrofotômetros, cubetas, filtros e lentes ópticas. Esses vidros podem também ser utilizados, na indústria de semicondutores, em microlitografia e nas lentes de sistemas ópticos para laser excimer, em laser de alta energia, em fibras ópticas e aplicações espaciais [7,8].

Os vidros fosfatos apresentam várias limitações quando se trata do uso em dispositivos ópticos. As principais são: baixa durabilidade química, presença de bolhas e estrias, incorporação de H_2O e OH^- de difícil extração, presença de impurezas metálicas, susceptibilidade a defeitos de irradiação, solarização e dispersão coloidal. Esses problemas devem ser solucionados totalmente ou reduzidos a um nível que não comprometa a qualidade óptica do vidro. Estas limitações foram avaliadas no vidro $40BaO + 60P_2O_5$, denominado neste trabalho de **vidro base**. Esta composição foi selecionada a partir de uma série de vidros fosfato previamente obtidos nesse trabalho, veja a tabela 1. Usou-se como critério de escolha a estabilidade química dos vidros a temperatura ambiente, necessário para desenvolver o trabalho, porém, este vidro fosfato não apresenta durabilidade química comparável ao vidro silicato.

Tabela 1 - Composições de vidros obtidos nesse trabalho.

Vidros	P_2O_5	Na_2O	K_2O	BaO	Resultado
1	40	25	-	35	vidro-h
2	40	30	-	30	vidro-h
3	40	35	-	25	vidro-h
4	50	25	-	25	vidro-h
5	50	30	-	20	vidro-h
6	50	35	-	15	vidro-h
7	60	40	-	-	vidro-h
9	60	-	40	-	vidro-h
base	60	-	-	40	vidro-e

(vidro-h) higroscópico, (vidro-e) estável.

2 Objetivo

O objetivo desse trabalho é o estudo dos fatores que causam perdas na transmissão óptica no vidro $40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5$ (porcentagem em mol) na região do UV. O trabalho consiste na avaliação dos efeitos causados pela presença de bolhas, estrias, grupos OH^- , impurezas metálicas, pela radiação UV (solarização), a influência da mudança de valência de modificadores na transmitância óptica desses vidros e a presença de colóides. Em alguns desses casos, propõem-se soluções para minimizar a ocorrência destes efeitos.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Conceito dos vidros

O estado amorfo (ou estado vítreo) é um dos estados que a matéria pode assumir, mas sob condições especiais. Na natureza é comum ocorrerem transformações de estados físicos para se adequar às ações impostas pelo meio. Dependendo das condições de temperatura e pressão, uma substância pode ocorrer nos estados sólido, líquido ou gasoso (fases termodinamicamente estáveis sob certas condições de pressão e temperatura), mas não passa pelo estado amorfo ou estado não cristalino. Entretanto, observa-se a existência de numerosos sólidos amorfos, sem contar aqueles cuja estrutura complexa é intermediária entre o cristal e o amorfo. Os sólidos não cristalinos (SNC) são fases termodinamicamente metaestáveis ou fases instáveis [9]. Uma fase estável passa para uma condição metaestável quando há um processo de transferência de energia. Assim, o nível de energia da fase metaestável é superior ao da estável, veja figura 2.

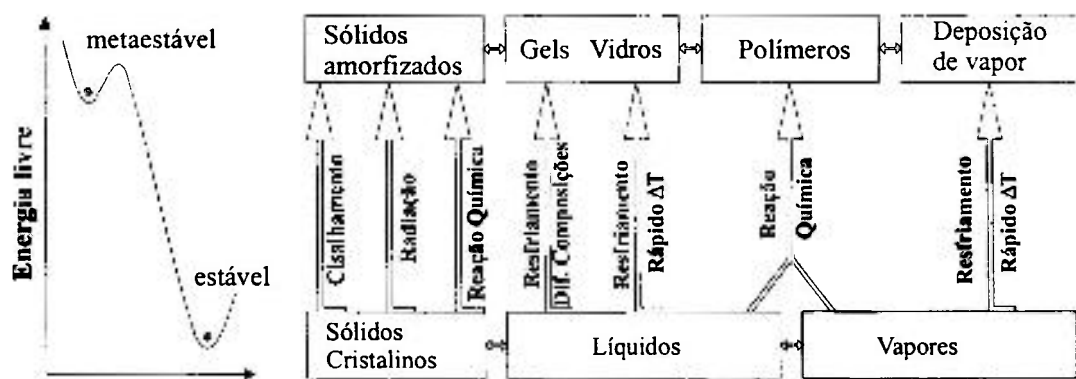
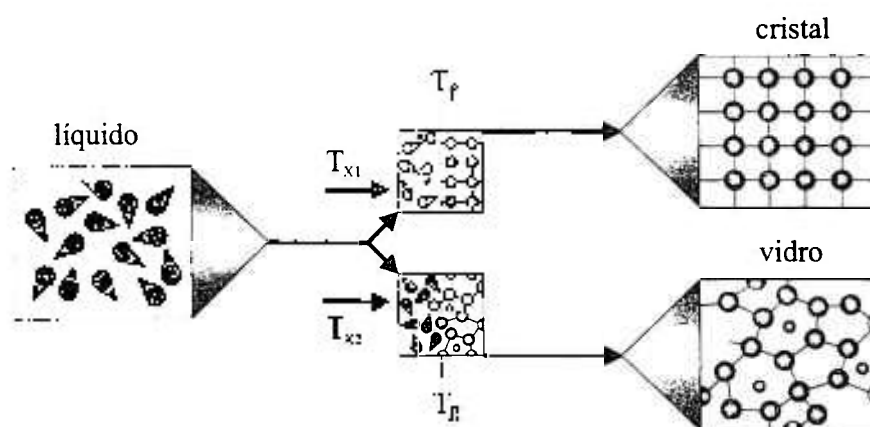


Figura 2 – Relações entre as fases estáveis e os sólidos amorfos [9].

O exemplo mais comum desses materiais é o vidro. A superfície de um vidro quebrado possui forma complexa, mas sempre lisa (com fratura chamada concoidal); no entanto, a fratura de um metal ou de uma rocha é irregular, aparecendo grãos cristalinos “colados” uns aos outros. Enfim, o vidro é um material isotrópico [10].

Quando um líquido é resfriado, suas propriedades físicas variam em função da temperatura, observando-se descontinuidades; a taxa de variação das propriedades em função da temperatura não é constante. Se a velocidade de resfriamento for suficientemente alta (há composições que formam vidros que não necessitam de altas velocidades de resfriamento), o líquido pode se tornar um vidro. Isso ocorre quando o material passa por uma faixa de temperatura, em que a viscosidade do líquido aumenta rapidamente e o tempo é muito curto para que os átomos se organizem ou se estabeleçam nas posições de menor energia (veja a figura 3). O material se solidifica preservando uma estrutura desordenada, semelhante à do líquido. Essa faixa é representada pela temperatura denominada transição vítrea (T_g), figura 3, [11-13].



- Temperatura de fusão
- Temperatura de transição vítrea
- Taxa de resfriamento

$$T_f$$

$$T_g$$

$$T_{x1} \ll T_{x2}$$

Figura 3 – Modelo do aspecto microscópico da transição do estado líquido para o cristalino ou vítreo.

A temperatura de transição vítrea pode ser determinada por diversas técnicas, entre elas a análise térmica [14]. A figura 4 mostra uma curva típica de análise térmica diferencial (ATD) com a indicação das temperaturas de transição (T_g), cristalização máxima e fusão (T_f).

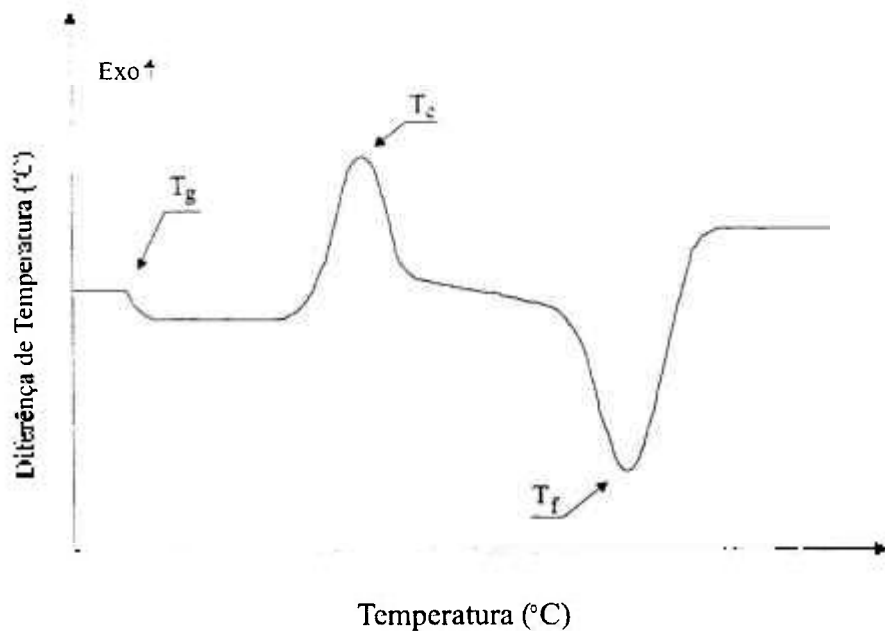


Figura 4 – Curva típica ATD de um vidro; T_g é a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização máxima e T_f a temperatura de fusão do material cristalizado.

Esta curva mostra como a diferença de temperatura entre um vidro e um material de referência varia em função da temperatura. Nesta técnica, T_g está associada ao primeiro ponto de inflexão correspondente a um fenômeno endotérmico. Nesta curva, T_c representa a temperatura máxima de cristalização e T_f a temperatura de fusão da fase cristalina formada durante o aquecimento [11].

A estrutura dos vidros difere muito quando comparada com a estrutura dos sólidos cristalinos. A partir do processo de formação, que consiste no super-resfriamento de um líquido, pode-se deduzir que o arranjo dos átomos no vidro é bastante similar ao do líquido correspondente. A técnica de difratometria de raios X permite identificar as estruturas médias, definidas pela função de distribuição atômica radial, nas fases líquida e amorfa de uma substância, sendo mínimas as diferenças entre elas, como mostra a figura 5 [15].

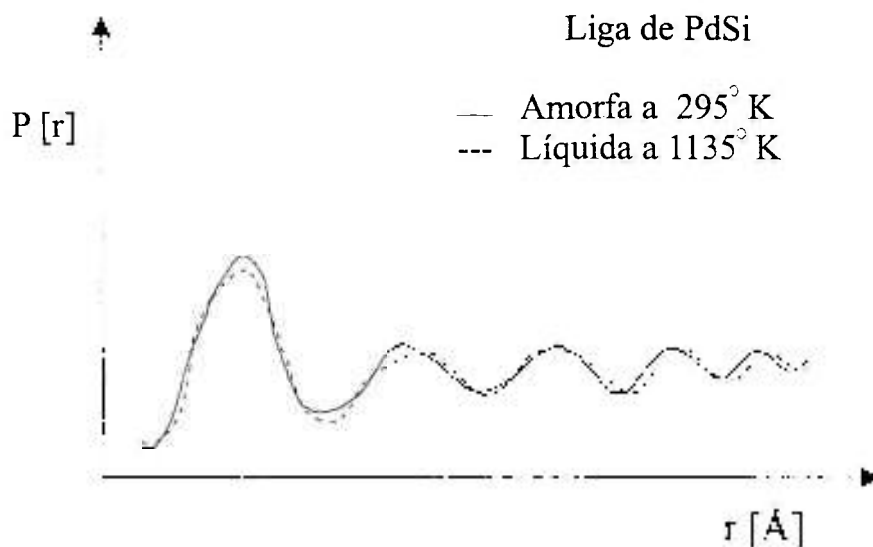


Figura 5 – Gráficos da função de distribuição atômica radial (P) da fase líquida e da amorfa do composto PdSi. A estrutura média dos materiais é bastante similar; a ordem à curta distância do líquido é um pouco menor do que a do sólido amorfo [15,16].

Mesmo combinando várias técnicas, em geral não é possível determinar com precisão o arranjo atômico ao redor de um dado átomo em um sólido amorfo. Por isso, se faz necessária a elaboração de modelos estruturais capazes de se aproximarem das propriedades medidas experimentalmente.

Um desses modelos é baseado na configuração da dinâmica molecular dos líquidos, denominado “estrutura desordenada compacta”, o qual se aplica à maioria dos vidros inorgânicos ou metálicos. O silício cristaliza-se em uma estrutura tipo diamante; um átomo de Si é ligado a quatro átomos vizinhos nos vértices de um tetraedro regular.

No modelo proposto para o silício amorfo, essas ligações subsistem com pequenas distorções (alguns graus de flutuação nos ângulos, uma pequena variação nos comprimentos), e conseqüentemente, os tetraedros elementares não se arranjam periodicamente. Apesar da ordem de longa distância desaparecer, o número de ligações rompidas é relativamente pequeno [17].

3.2 Classificação dos elementos que compõem os vidros óxidos

O oxigênio é um dos elementos que mais se combina com outros elementos para formar moléculas compostas. No caso dos óxidos vítreos, a sua presença na estrutura é fundamental. Devido à alta eletronegatividade que possui, a sua valência no estado ligado é 2-. Assim, a solubilidade química do oxigênio no vidro depende da presença de íons multivalentes no menor estado de valência. Logo, esses íons podem ser oxidados e tal processo é regido pelo equilíbrio de oxi-redução [18].

Os óxidos vítreos são obtidos a partir de compostos na forma de óxidos, quando possível, ou através de compostos precursores. Os óxidos são compostos formados por oxigênio com um ou mais elementos químicos. Eles constituem um grupo numeroso pois, praticamente todos elementos químicos formam óxidos. Na natureza encontram-se muitas variedades de óxidos, por exemplo, água (H_2O), areia silicosa (SiO_2), gás carbônico, e muitos minérios como hematita (Fe_2O_3), bauxita (Al_2O_3), pirolusita (MnO_2), etc [19].

Os óxidos que constituem os vidros podem ser classificados como formadores, modificadores ou intermediários.

Os formadores são óxidos que participam da estrutura básica do vidro. Alguns elementos com tendência a ligações covalentes do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, apresentam grande possibilidade de formarem vidros. Um exemplo típico são os vidros formados a partir de SiO_2 que têm uma estrutura básica formada por tetraedros $[SiO_4]^{4-}$, com ordem de curta distância, cujo caráter amorfo é decorrente da propagação de variações nas distâncias e nos ângulos das ligações dessas unidades básicas.

A obtenção de vidros a partir de compostos com temperaturas de fusão relativamente baixas é um dos fatores imprescindíveis para viabilizar a industrialização, tornando assim importante adição de elementos que reduzam a temperatura de fusão, os quais são denominados de modificadores (exemplos: K, Na, Pb, Ba). Esses elementos provocam rupturas parciais na rede que enfraquecem a coesão, diminuem a estabilidade e reduzindo assim a viscosidade. Quanto maior a concentração de óxidos alcalinos incorporados, maior será o número de rupturas nas ligações envolvendo oxigênio e átomos formadores. Isto afeta as propriedades do vidro, ocorre a redução do ponto de fusão e da

rigidez mecânica, no aumento da dilatação térmica, no empobrecimento da resistência a choques térmicos e no maior grau de divitificação [18,20].

Os elementos intermediários, como o próprio termo indica, podem atuar como modificadores ou formadores, pois embora não sejam capazes de formarem estruturas vítreas atuando independentemente, podem entrar nestas estruturas substituindo um formador, como é o caso do Pb^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , entre outros [9].

3.3 Vidros Fosfatos

O pentóxido de fósforo é o terceiro na ordem de importância dentre os óxidos formadores de vidros. Uma grande variedade de vidros é obtida com P_2O_5 em composições binárias, ternárias, quaternária, ou mais complexas, através da mistura deste composto com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions modificadores da rede vítrea.

Os vidros a base de fosfato podem ser preparados a partir da fusão de precursores inorgânicos em temperaturas relativamente baixas ($<900^\circ C$) comparado com os vidros silicatos ($>1000^\circ C$), o que possibilita uso de um sistema para fusão menos dispendioso. Uma outra vantagem desses vidros consiste no maior grau de solubilidade de elementos terras-raras; isso permite em geral uma maior incorporação de elementos dopantes em relação outros sistemas vítreos.

Devido à baixa resistência higroscópica, os vidros à base de P_2O_5 não tinham importância tecnológica, mas a partir de 1988 surgiram importantes possibilidades de aplicações para esses vidros, como: matriz vítrea para laser Q-switch [21,22], dosímetros de radiação [23], isolantes para dispositivos magnéticos [24], entre outras.

Os vidros silicatos e borossilicatos são muito usados na indústria e portanto estão presentes na maioria das aplicações comuns dos vidros. Mas, quando as aplicações apresentam exigências específicas, surge a necessidade de utilizar outros tipos de vidros que são mais adequados, como os fosfatos e os fluoretos. Como materiais ópticos, os vidros silicatos satisfazem as propriedades requeridas para serem utilizados na região do visível, por exemplo, apresentam uma ótima transparência óptica, porém, isso não ocorre nos extremos dessa região, isto é, o IV e o UV, pois ocorre intensa absorção de luz. Os vidros

fosfatos e fluoretos apresentam os melhores resultados para o emprego em dispositivos que funcionam nessas regiões. Matrizes hospedeiras de centros laser constituídas de vidros fosfatos dopados com terras-raras exibem várias vantagens sobre as de vidros silicatos. A tabela 2 apresenta, comparativamente, alguns parâmetros importantes para matrizes lasers de vidros silicatos, fluoretos e fosfatos, dopadas com terras-raras [25].

Tabela 2- Performance da matriz laser de vidro fosfato comparado com outros vidros.

Matriz Vítreas	Solubilidade de terra-rara	Conversão ascendente	Nível de dopagem	Ganho	Comprimento de onda
Silicato	baixa	alta	<1000ppm	médio	longo (IR)
Fluoreto	média	alta	médio	baixo	longo (IR)
Fosfato	alta	baixa	alto	alto	curto (UV)

Como mostra a tabela 2, o vidro fosfato oferece grande vantagem na solubilidade de terras-raras, nível de dopagem e de ganho (emissão). Nota-se também, que esse vidro é adequado para a região do UV, devido a alta transparência que apresenta [26].

Comparativamente, as estruturas dos vidros silicatos e fosfatos são constituídas por unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{PO}_4]^{3-}$, respectivamente. A única diferença estrutural com os silicatos está no fato do átomo de fósforo possuir uma ligação dupla dentre as quatro que faz com átomos de oxigênio; nos silicatos são todas simples [18], veja a figura 6.

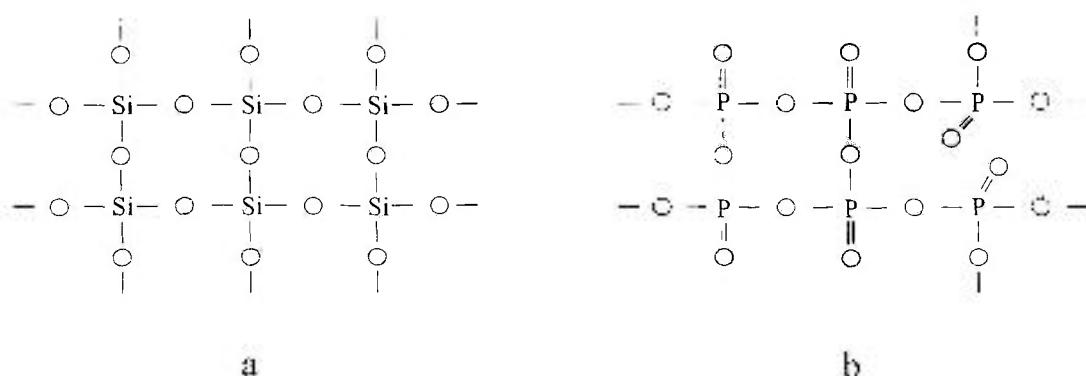


Figura 6 – (a) modelo estrutural bidimensional simplificado do vidro silicato (SiO_2) e (b) modelo estrutural bidimensional simplificado do vidro fosfato (P_2O_5) [18].

A estrutura tridimensional de um vidro P_2O_5 é composta de tetraedros ligados pelos vértices, veja a figura 7.

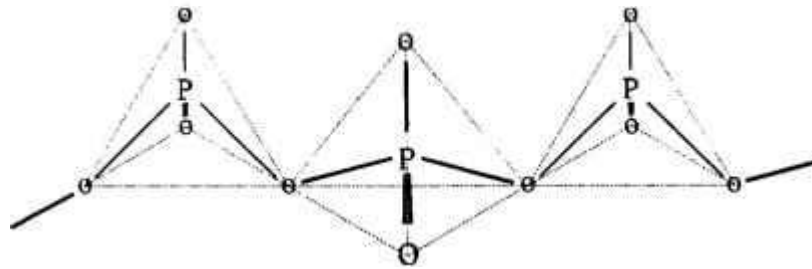


Figura 7 – Modelo da estrutura tridimensional simplificado do vidro fosfato puro constituído por tetraédricos $[PO_4]^{-3}$. Observa-se a dupla ligação que o fósforo faz com um átomo de oxigênio [27].

Quando o oxigênio liga dois átomos de fósforos (P-O-P) denomina-se oxigênio ponte (**BO**, do inglês bridging oxygen) e no caso de estar ligado a um único átomo de fósforo denomina-se oxigênio não ponte (**NBO**, do inglês non-bridging oxygen) [28]. Os fosfatos são divididos em quatro grupos, Q_0 , Q_1 , Q_2 e Q_3 , dependendo do número de oxigênios pontes que compõem os tetraedros [29,30], veja a figura 8.

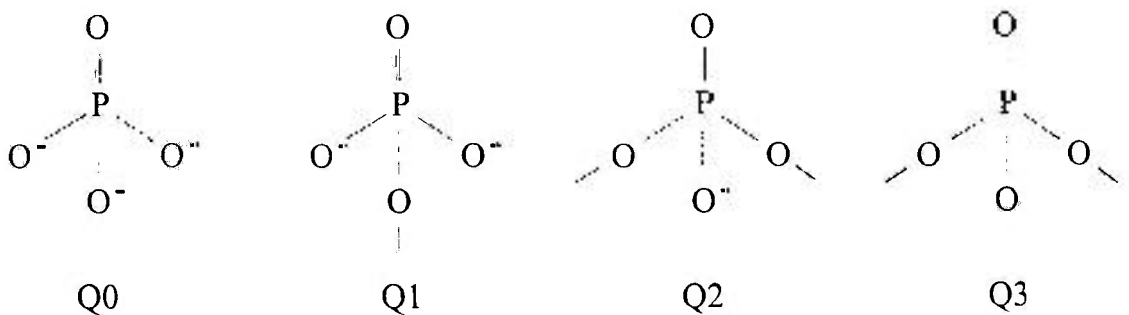


Figura 8 – Grupos; ortofosfato Q_0 , pirofosfato Q_1 , metafosfato Q_2 , ultrafosfato Q_3 . Número de oxigênios pontes: Q_0 (nenhum), Q_1 (um), Q_2 (dois) e o Q_3 (três).

A estrutura vítrea de um fosfato é modificada com a adição de outros elementos. Quando ocorre a substituição do fósforo formador pelo Al^{3+} na cadeia do fosfato é necessária a presença de um íon (alcalino ou alcalino terroso) para manter o balanço de cargas neutralizado [31], veja a figura 9.

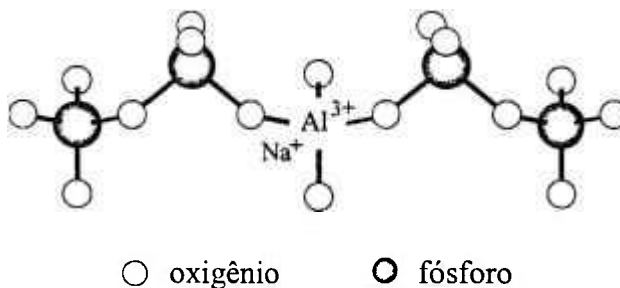


Figura 9 – Modelo de cadeia tridimensional simplificado de um vidro fosfato em que um íon de Al^{3+} atua como formador com a participação de Na^+ como compensador de cargas.

Os íons modificadores participam na estrutura vítrea em ligações terminais com átomos de oxigênio e também nas ligações entre cadeias fosfáticas que são denominadas ligações cruzadas, veja a figura 10. Íons metálicos dos tipos M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} podem fazer ligações cruzadas entre duas cadeias fosfáticas [28]. A ligação tipo ‘Y’ forma um quelato simples e o tipo ‘X’ forma um quelato duplo [32,33].

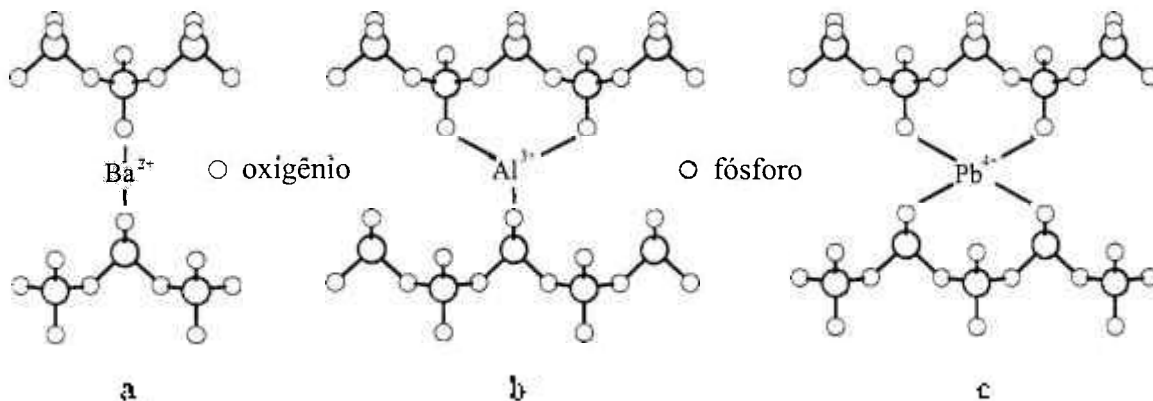


Figura 10 – Modelos para as ligações cruzadas efetuadas por íons metálicos M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} . Em a) tipo ‘Y’, b) tipo ‘Y’ e c) tipo ‘X’.

3.4 Absorção óptica na região do ultravioleta

O vidro ultrafosfato (veja fig.8 p. 11) é muito higroscópico e de difícil manuseio para possibilitar a realização de medidas de absorção óptica na região do UV. A absorção se desloca para comprimentos de ondas maiores com o aumento da quantidade de moléculas de água no vidro [34]. A figura 11 apresenta espectros de absorção óptica de alguns cristais, como também dos vidros silicato puro (SiO_2) e fosfato com elementos modificadores. Nota-se que a absorção do SiO_2 se inicia para comprimentos de onda inferiores a 200nm, isto é, na região ultravioleta no vácuo. Mas quando óxidos modificadores são adicionados aos vidros silicato, a absorção se desloca para comprimentos de ondas maiores, próximos a 200nm, como acontece no vidro fosfato com multicomponentes [35].

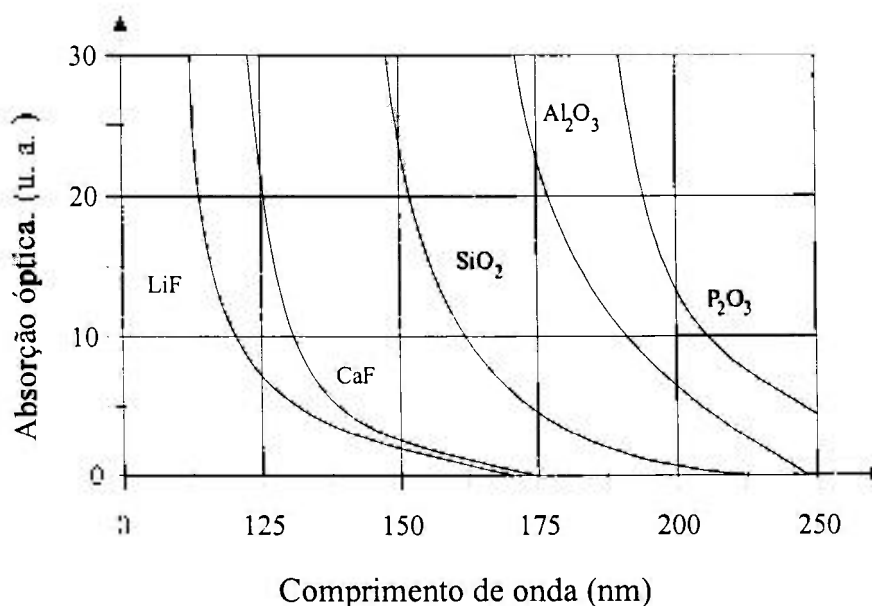


Figura 11 – Espectros de absorção óptica de alguns materiais na região do UV. Cristais LiF, CaF e Al_2O_3 . Vidros: o silicato puro (SiO_2) e fosfato (P_2O_5) [36].

Vidros fosfatos são adequados para aplicações que operam no IV e principalmente no UV, como: fibras ópticas e dispositivos lasers [37,38].

Matrizes vítreas hospedeiras de íons emissores de radiação IV são usadas em sistemas lasers, quando se necessita feixes lasers com potência elevada. Por exemplo, este é o caso do sistema experimental de fusão nuclear conhecido como NOVA, que usa gigantescos lasers de vidros fluorofosfatos dopados com Nd^{3+} , operando em $1,6\mu\text{m}$ no infravermelho próximo [30]. Há também os lasers comerciais que só usam vidros fosfatos e que emitem radiação nesse mesmo comprimento de onda. Mas, o primeiro dispositivo laser que fez uso do vidro como matriz hospedeira foi desenvolvido em 1961 para operação no IV usando o vidro $59\text{SiO}_2 \cdot 25\text{BaO} \cdot 15\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$, dopado com 2% N_2O_3 em peso [39].

Os vidros usados em dispositivos que operam na região do UV são poucos, resume a lasers experimentais com matrizes vítreas hospedeiras de íons de terras-raras, que emitem luz com comprimentos de ondas na região do UV, próximos ao visível. Isso corresponde a uma pequena faixa de 320 a 380nm. Tal limitação é principalmente devida às perdas ópticas que ocorrem com a interação da radiação com os átomos constituintes do vidro [40].

A perda óptica está relacionada aos efeitos de espalhamento e de absorção. Um dos vários requisitos nos processos de preparação dos vidros é assegurar a ausência de bolhas, estrias, partículas coloidais e de outros defeitos que espalham luz no vidro. A absorção da radiação, por sua vez, é devida a vários efeitos, os quais são classificados como intrínsecos e extrínsecos. O primeiro é constituído pelas transições eletrônicas, que depende da estrutura do vidro e das ligações químicas entre seus constituintes. As energias da região do UV são da ordem de grandeza da energia envolvida em reações químicas [40,41]. A absorção extrínseca esta relacionada com a presença de vários tipos de impurezas: dióxido de carbono (CO_2), radicais hidroxilas (OH), impurezas metálicas (Mn, Fe, Cu etc) e dos defeitos gerados por irradiação [41].

3.5 Fatores de perdas na transmissão óptica na região do UV

No presente trabalho, a durabilidade química e as causas da perda de qualidade óptica na região do UV foram estudadas no vidro base, complementando com o experimento de emissão de radiação UV no vidro dopado com neodímio. Segue-se, no

texto, a ordem apresenta na figura 12, para discussão dos fatores mais importantes que afetam as propriedades ópticas desse vidro (outros também).

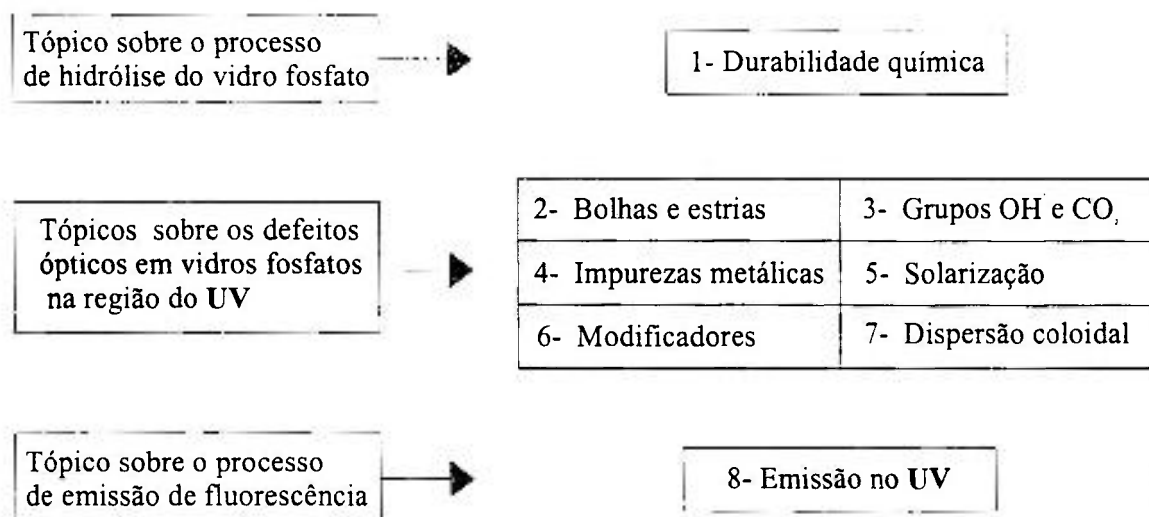


Figura 12 – Diagrama de blocos com os tópicos que são abordados no presente trabalho em ordem de apresentação no texto.

3.5.1 Durabilidade química

Vidros ópticos devem apresentar características ópticas específicas para cada aplicação. Com o intuito de se obter um vidro mais adequado, muitas composições são testadas, e na maioria das vezes, vidros fosfatos com baixa resistência química são obtidos. Na superfície do vidro ocorrem reações químicas com a água ou vapores d'água presentes no ar [33,42-45]. O processo reativo que acontece entre estes dois meios (vidro e água) é denominado de hidrólise, veja a figura 13.

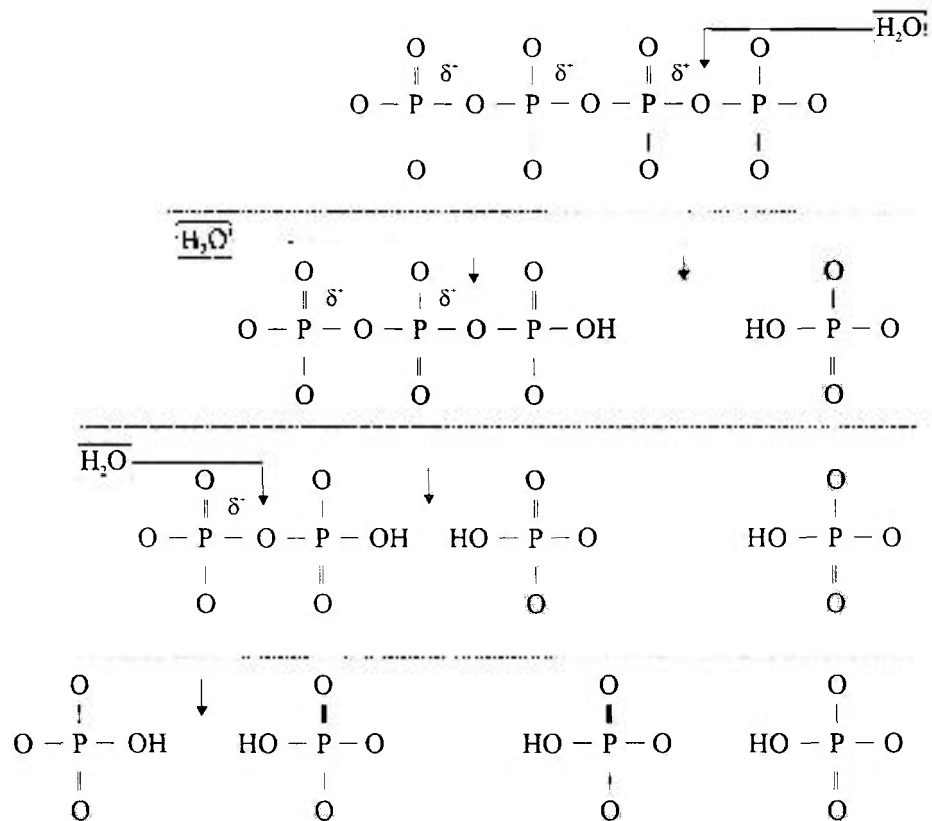


Figura 13 – Processo de hidrólise seqüencial de uma cadeia fosfática de um vidro fosfato ultrafosfato terminando em grupos de íons monofosfatos [7].

A presença de polarização positiva (δ^+) localizada na cadeia fosfática devido à distribuição de cargas relacionada à ligação dupla que o fósforo faz com um átomo de oxigênio, torna o vidro mais suscetível ao processo de hidrólise. A molécula de água, por apresentar momento dipolar, orienta-se de modo que a extremidade negativa (o oxigênio) do dipolo “aponta” para o átomo de fósforo quando se aproxima da cadeia fosfática, veja a figura 13. A quebra da ligação ponte que o oxigênio faz com átomos de fósforo resulta em duas cadeias menores, formando grupos terminais OH^- [46], veja a figura 13. Esse processo prossegue até atingir a saturação com íons monofosfatos. Os produtos dessas reações desprendem-se, dissolvendo-se no meio aquoso ou se precipitando. O processo de dissolução do vidro em água é denominado de lixiviação.

Para se obter uma durabilidade química satisfatória, é necessário adicionar outros elementos na composição dos vidros fosfatos. As reações químicas que ocorrem na superfície tornam-se mais complexas, pelo fato de haver outros elementos presentes, além do fósforo e do oxigênio. Além de reduzir a velocidade de dissolução, a adição de determinados elementos promove a precipitação de uma camada de baixa reatividade na superfície dos vidros, formada pelos elementos que se dissolveram inicialmente e que passa a passivar o vidro, isolando-o da ação química do meio ambiente. Em consequência, há uma queda acentuada na velocidade de dissolução [47]. Para aplicações ópticas, isso não é vantagem, pois a camada tem estrutura e composição química diferentes em relação ao vidro, e as propriedades ópticas também diferem.

Os principais efeitos observados nos vidros em consequência da deterioração lenta da superfície é o aparecimento de manchas esbranquiçadas que reduzem a transmissão da luz, ou coloridas, que interferem na luz transmitida [48].

3.5.2 Bolhas e estrias

3.5.2.1 Bolhas

Os gases e vapores gerados durante o processo de fusão formam bolhas que ficam dispersas no líquido (veja a figura 14). As bolhas aproximam-se da superfície em movimento ascendente lento, devido à tensão superficial que dificulta a transferência para a atmosfera. Denominadas de inclusões gasosas, a presença de bolhas afeta a qualidade óptica do vidro [36,49].

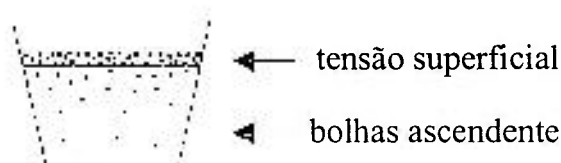


Figura 14 – Líquido constituído de óxidos em alta temperatura. Nota-se que as bolhas se acumulam próximo à superfície devido à tensão superficial do líquido.

O refino é a etapa do processo que tem como função reduzir ou eliminar as bolhas. Na obtenção de vidros, existem várias técnicas que são utilizadas na afinagem, algumas com ação física e outras com atuação química, como a adição de compostos específicos denominados afinantes, mas que podem deixar resíduos que alteram as propriedades ópticas do vidro. Outro método muito usado é por meio da elevação da temperatura, que não é recomendado no caso dos vidros fosfatos, para evitar a perda de fósforo por volatilização.

3.5.2.2 Estrias

Estrias são descontinuidades abruptas da composição no vidro causando variações locais do índice de refração (veja figura 15).

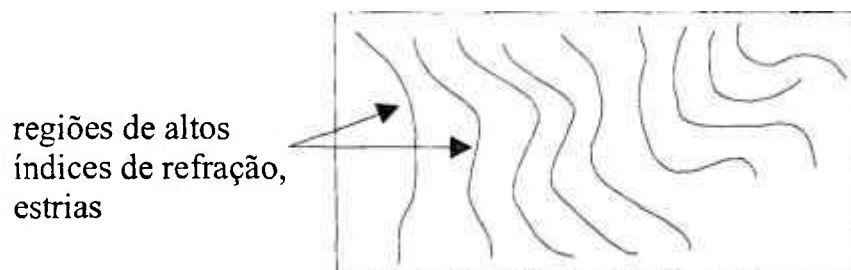


Figura 15 – Representação gráfica da presença de estrias em vidros.

As estrias são causadas pela solubilidade incompleta do líquido durante o processo de fusão da matéria prima, por contaminação do líquido pelo material que se desprende das paredes do cadinho e também pela formação de regiões com diferentes densidades devido à vaporização que ocorre durante o processo de fusão [50,51]. As estrias causam perda da qualidade óptica do vidro. Quando um feixe de luz atravessa o vidro ocorre forte espalhamento devido às estrias, que atuam como centros de espalhamento de luz.

3.5.3 Presença de grupos OH⁻ e CO₂

3.5.3.1 Grupo OH⁻

O vidro fosfato puro é um material com excelente transparência na região do UV. Porém, o óxido puro é extremamente higroscópico, o que torna difícil a determinação de sua absorção no UV. A banda de absorção óptica se desloca para comprimentos de onda maiores em função da quantidade de grupos OH⁻ presentes na estrutura dos vidros [34]. Na figura 16 estão representados modelos propostos para os três tipos de ligações que o grupo hidroxila pode fazer com a estrutura vítrea. O processo é iniciado por reações de hidrólise. A molécula de água quebra a cadeia fosfática e forma um grupo OH⁻ ligado diretamente com o átomo de fósforo. Isto pode ocorrer em três tipos de agrupamentos: o fósforo mantém a dupla ligação (figura 16a), o grupo OH⁻ compartilha a dupla ligação (figura 16b), e por fim o grupo OH⁻ forma uma ponte de hidrogênio, veja a figura 16c [52-54]

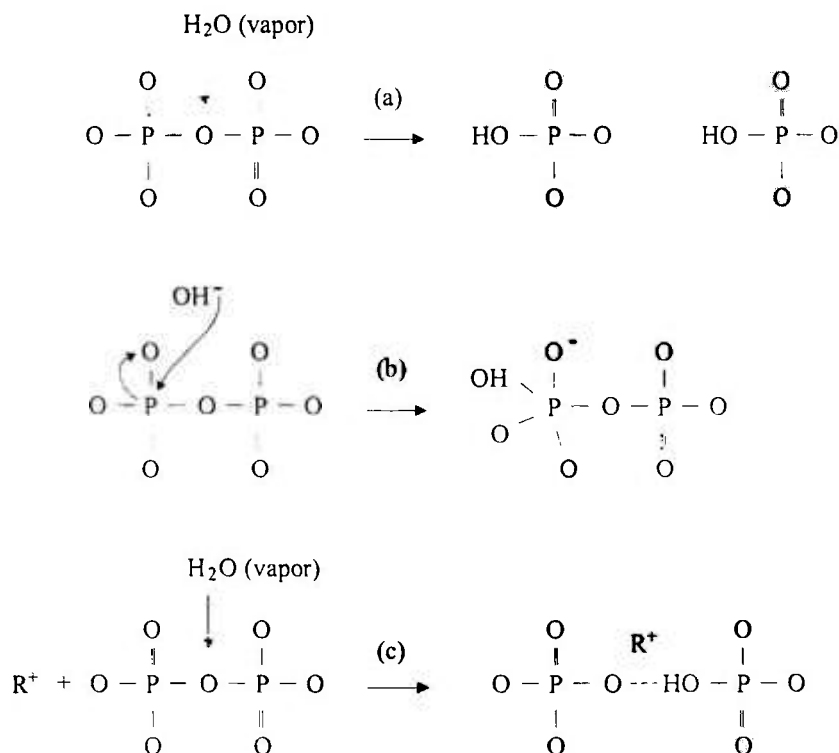


Figura 16 - Representação esquemática do mecanismo de ligação do grupo OH durante o processo de fusão. A) OH⁻ 'livre' como terminação de uma cadeia fosfática. B) Ligação direta do grupo OH ao fósforo por compartilhamento da ligação dupla. C) ligação da hidroxila por ponte de hidrogênio entre duas cadeias fosfáticas. A intensidade da força de ligação da ponte depende do número de ions R⁺ próximos, R⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺. [6].

Na figura 16a o grupo OH⁻ se liga à cadeia fosfática através de uma ligação simples, permitindo grande mobilidade com maior frequência vibracional em relação ao estado mais fortemente ligado; nessa condição é denominado OH⁻ 'livre'. Nos vidros silicatos a banda de absorção desta ligação esta compreendida entre 3440-3660 cm⁻¹ [55,56].

Na figura 16b, a ligação do grupo OH⁻ ao fósforo é direta, mas com o compartilhamento da ligação dupla. Por ter um ligante a mais ao átomo de fósforo do que no caso da figura 16a, a mobilidade do grupo OH⁻ é menor e também a frequência vibracional em relação ao caso anterior.

Em 16c, o grupo OH⁻ pode estabelecer uma ponte de hidrogênio relativamente forte com o íon de oxigênio não ponte, em comparação com o OH⁻ 'livre'. O grau de polarização do íon de oxigênio afeta a posição da banda de absorção. Assim, quando um íon R⁺ (Li⁺, Na⁺, K⁺) está presente na proximidade do oxigênio, este estará um pouco polarizado e a ponte que o hidrogênio faz é forte. Em consequência disso, a frequência vibracional do grupo OH⁻ é menor que no OH⁻ 'livre'. Se o número de íons R⁺ próximos à ponte de hidrogênio aumentar, maior será a intensidade do campo e conseqüentemente também maior será a polarização dos íons de oxigênio, fortalecendo assim a ponte de hidrogênio, o que implica em uma redução na frequência vibracional do grupo OH⁻. Este efeito desloca a banda de absorção para comprimentos de ondas maiores na região do IV [56].

3.5.3.2 Grupo CO₂

Formado a partir da decomposição de carbonatos usados como compostos precursores, o grupo CO₂ atua na região do IV apresentando uma banda de absorção em 2350 cm⁻¹. O CO₂ é liberado durante o processo de fusão sendo que uma fração fica retida no líquido e conseqüentemente, na estrutura vítrea após a solidificação [57].

3.5.4 Impurezas metálicas

Presentes como impurezas das matérias primas e introduzidas por meio da interação com os materiais refratários que constituem os fornos, as impurezas metálicas afetam a qualidade óptica dos vidros.

A contribuição significativa na absorção óptica na região do UV, por impurezas constituídas de íons metálicos, é considerável. É bem conhecido que a presença de íons originados dos metais de transição como V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e elementos de terras-raras, são responsáveis pela coloração nos vidros [58,59].

A banda de absorção dos metais de transição está associada com as transições entre os níveis de energia dos íons, induzidos por átomos de oxigênio vizinhos [60]. A posição da banda de absorção no espectro não depende da composição do vidro, mas a intensidade sim, o que tem sido demonstrado por Newns [61].

Para a aplicação em dispositivos ópticos torna-se necessário o uso de matérias primas com alto grau de pureza, com teores de metais de transição na faixa de 0,1-0,001 ppm. Vidros com alto grau de pureza são onerosos, o que limita o emprego a dispositivos especiais [60]. A figura 17 mostra espectros de transmissão óptica de alguns vidros de alta pureza. Um importante parâmetro de caracterização óptica de materiais que transmitem na região do UV, obtido do espectro de transmissão, é o comprimento de onda de corte representado por λ_c (36). Conhecido por cut off (em inglês), o λ_c é definido pelo prolongamento da curva de transmissão (T) até a intersecção com o eixo dos comprimentos de ondas onde $T=0$ [62,63]. Nota-se na figura 17 que os vidros a, b, c, e d, apresentam valores de λ_c abaixo de 200nm, isto é, na região do ultravioleta no vácuo. Esses vidros são usados em sistemas ópticos com bandas de transmissão óptica largas e operam com feixes de luz UV de comprimentos de onda maior que 200nm.

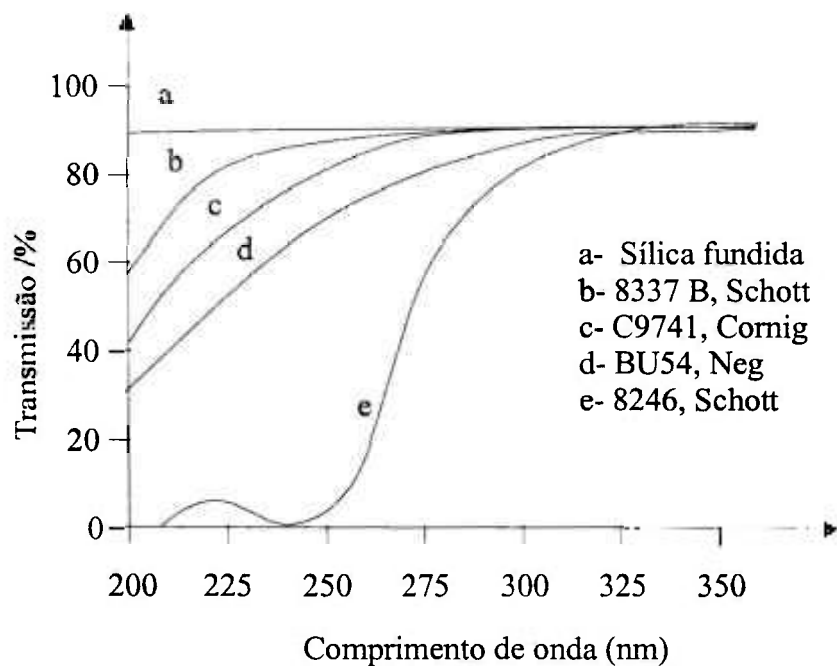


Figura 17– Espectros de transmissão óptica de alguns vidros comerciais usados em fotodiodos, fotodetectores e lâmpadas (espessura 1mm) [36].

Vários metais, como Fe e Cu, são multivalentes quando incorporados na estrutura vítrea. O ferro apresenta dois estados de valência, Fe^{2+} e Fe^{3+} , e ambos absorvem no UV [64,65], veja a figura 18. O Fe^{3+} tem forte absorção centrada em 270nm. O Fe^{2+} mostra pequena absorção na região do UV, mas por outro lado apresenta uma intensa banda de absorção no IV (infravermelho).

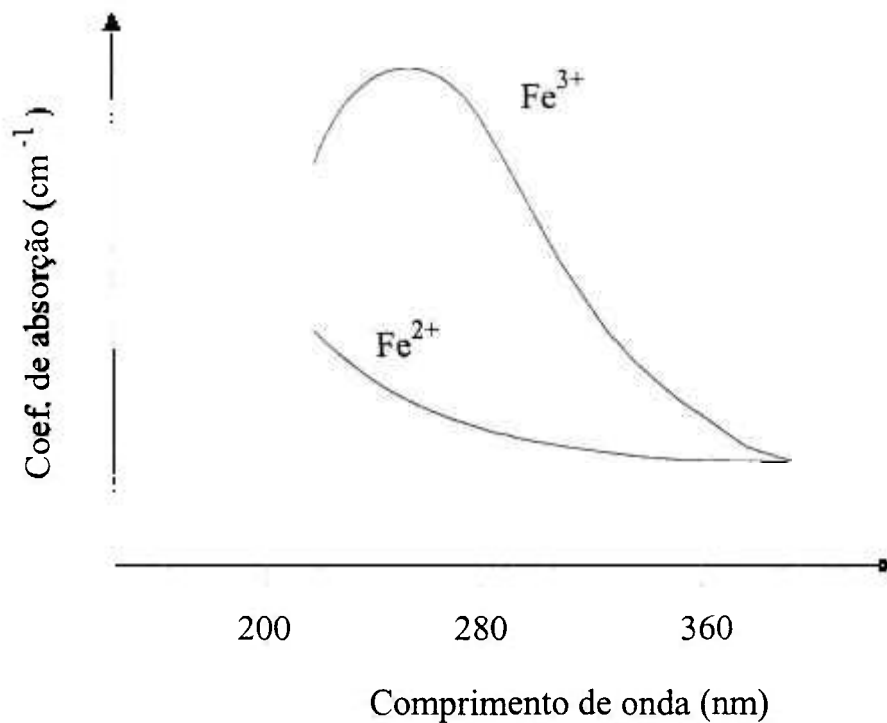


Figura 18 – Espectros de absorção óptica dos vidros silicatos contendo Fe²⁺ e Fe³⁺ [66,67].

Outros íons metálicos multivalentes que absorvem fortemente no UV são Co, Cu, V, Mn. Esses íons também apresentam absorção óptica menos intensa no menor estado de oxidação. Portanto, a janela óptica dos vidros é ampliada na direção da região do UV quando as impurezas metálicas estão no menor estado de oxidação [68]. Existem várias técnicas para redução dos íons metálicos. As mais usadas são: processo de redução por Sb₂O₃, alumínio metálico, reações carbotérmicas e reações de redução usando hidrogênio [69].

3.5.5 Solarização

As interações dos fótons de alta energia (UV ou raios X) com a estrutura vítrea podem causar efeitos que consistem principalmente de processos eletrônicos [70]. Os elétrons são estimulados a mudar de posição no átomo pela absorção de energia, veja a

figura 19. Os ‘defeitos’ resultantes dependem do tipo de radiação envolvida na interação. Os efeitos eletrônicos da exposição a raios X são mais intensos do que os gerados por ação da radiação UV [28]. Para cada elétron removido do átomo, uma região deficiente de elétron ou centro de buraco (HC do inglês hole center) é formado [71,72]. Quando o elétron ionizado pela radiação é capturado por outro átomo, forma-se um centro de elétron (EC do inglês electron center).

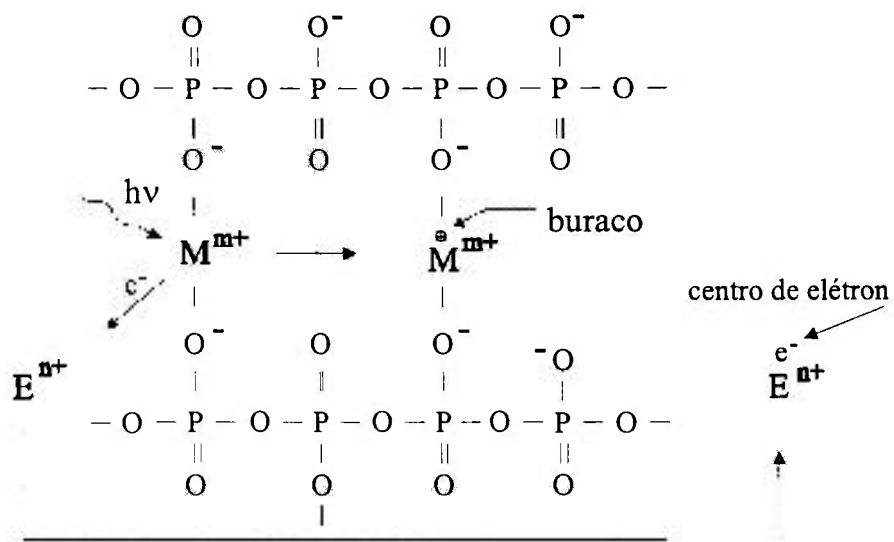


Figura 19 – Mecanismo de geração de defeitos em vidros fosfato por meio da radiação UV. Fóton de energia $h\nu$ é absorvido por um elétron de um átomo do elemento (M representa um elemento de metal de transição, em geral Mn ou Fe) formando um buraco. A captura do elétron pela ‘armadilha’ E^{n+} (em geral Sb ou Sn) forma um centro de elétron.

Os centros de elétrons e os buracos formados podem causar absorção específica de luz [73]. Esses centros de ‘defeitos’ (ou centros de cor) causam o aumento da absorção numa parte do espectro visível e o vidro (previamente incolor) passa a apresentar uma coloração típica. O restabelecimento do aspecto incolor está condicionado ao desaparecimento dos ‘defeitos’. Isso ocorre com o processo de recombinação de cargas, isto é, um mecanismo inverso ao que gerou os ‘defeitos’. Para que isso ocorra é necessário submeter o material a

um tratamento térmico. O aquecimento até uma temperatura adequada provoca o retorno do elétron armadilhado à sua posição original [74,75].

Esse processo de geração de ‘defeitos’ é denominado, particularmente em vidros, de solarização. A figura 20 apresenta curvas de transmissão óptica obtidas de um mesmo vidro após diferentes tempos de exposição à luz UV.

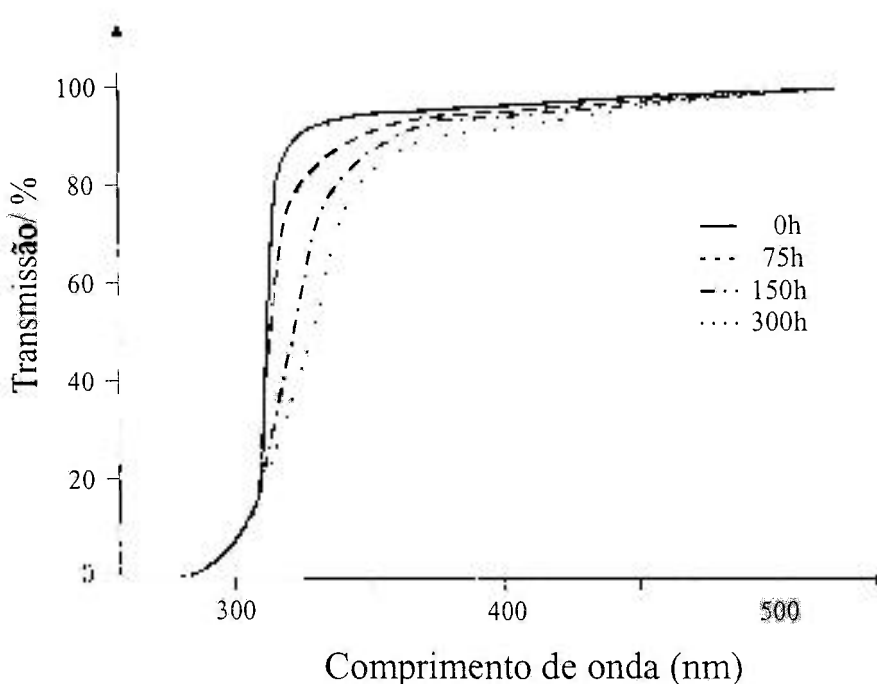


Figura 20 – Efeito da radiação UV na transmissão do vidro comercial BaLK3 ('crown') de 5mm de espessura, irradiado com lâmpada de mercúrio (248nm) durante 0, 75, 150 e 300h [36].

Estes e outros resultados já reportados demonstram que a geração de ‘defeitos’ por ação de UV aumentam com o tempo de exposição e também com a intensidade da fonte (lâmpada ou laser) de radiação. O efeito da exposição de vidros a feixes laser na absorção óptica é maior do que a exposição a uma lâmpada, mesmo emitindo no mesmo comprimento de onda no UV, pelo fato da energia ser mais concentrada [35].

Os elementos modificadores e as impurezas são os mais suscetíveis aos defeitos gerados pela radiação UV. Porém, observa-se que em vidros ultrafosfatos há a formação de

'defeitos' relacionados aos próprios elementos formadores dos vidros [76]. Os íons de manganês e de ferro são os mais 'sensíveis' à radiação UV. O fenômeno da solarização se manifesta fortemente em tais elementos. Em vidros contendo Mn e Sb, a reação de transferência de elétrons por UV é expressa pela equação $Sb^{5+} + 2Mn^{2+} \xrightarrow{h\nu} 2Mn^{3+} + Sb^{3+}$. A presença desses elementos nos vidros é opticamente desfavorável. Vários trabalhos mencionam que a incorporação de certos óxidos (CeO_2 , TiO_2) nos vidros inibe a formação de centros de cor [35,77].

3.5.6 Modificadores

A introdução de óxidos metálicos na composição dos vidros silicatos produz os chamados oxigênio não ponte (NBO, veja pg. 11). O íon de oxigênio não forma uma ponte ligando dois íons Si^{4+} . Isso causa a quebra da continuidade da rede vítrea enfraquecendo a força de ligação. As bandas de absorção no ultravioleta são deslocadas para energias mais baixas (comprimento de onda longo). Nos NBO, os elétrons excitados estão mais fracamente ligados do que nos oxigênios ponte (BO) [78]. O aumento do teor de modificadores no vidro implica em um número maior de NBO e a banda de absorção se desloca para comprimentos de onda mais longos.

Em cátions que apresentam estados de valência baixos, como os metais alcalinos e alcalino-terrosos, a banda de absorção na região do UV desloca-se ao longo dos comprimentos de onda com o aumento do raio iônico. A figura 21 ilustra esse efeito para a série de íons alcalinos (Li, Na e K) em vidros silicatos binários [78]. O número de NBO é o mesmo nos três vidros [78]. O vidro que contém o íon modificador lítio apresenta a melhor transparência na região do UV.

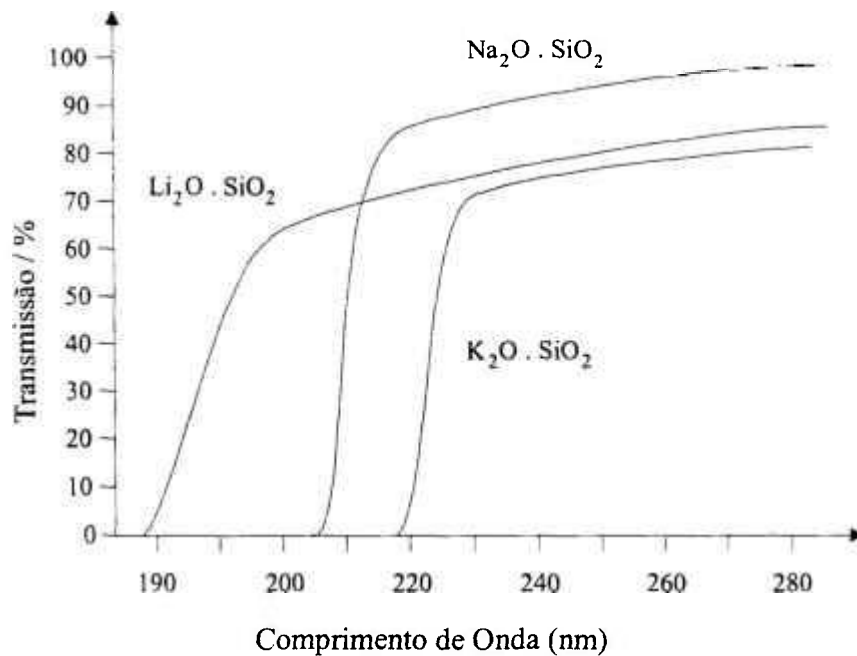


Figura 21 – Efeito dos íons alcalinos na transmissão óptica na região do UV em vidros silicatos [78].

Sigel [79] mostrou que a transmissão UV no vidro silicato que contém pequena quantidade de metais alcalinos pode ser aumentada com a adição de óxido de alumínio (Al_2O_3). Espectros de transmissão na região do UV do vidro SiO_2 contendo Na e K com igual quantidade de Al são apresentados na figura 22.

Os resultados experimentais da figura 21 demonstram que a transmissão depende também do tipo de íon que se liga ao oxigênio, pois o número de NBO é o mesmo para os três. O Li, Na e K e os outros elementos têm eletronegatividade diferentes, assim, o intervalo de energia (E_g) entre a banda de valência e a banda de condução varia para diferentes íons que se ligam ao oxigênio. Portanto, a janela óptica do vidro está diretamente relacionada com E_g [80-83]. Se a energia da radiação incidente for igual ou maior que E_g ocorre absorção, se for menor prevalece a transmissão, veja a figura 24.

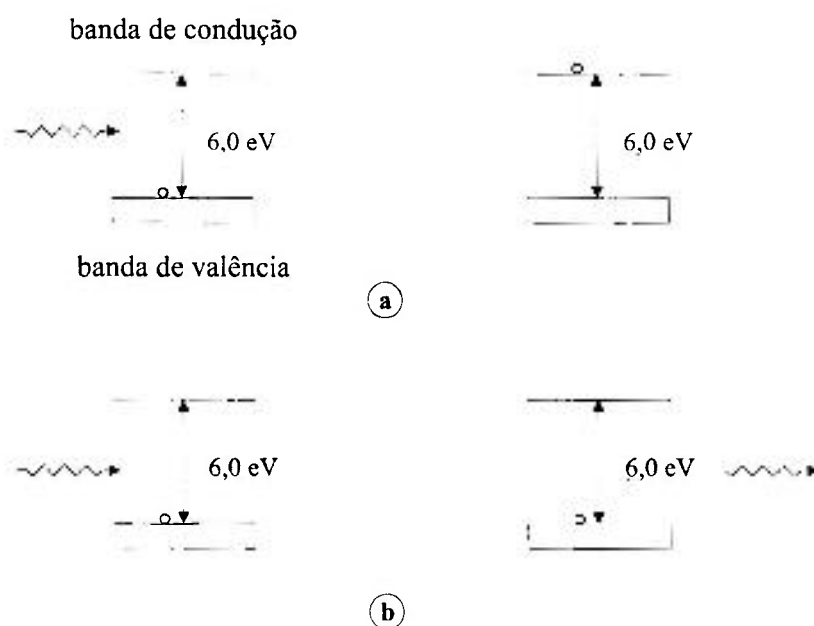


Figura 24 - Representação esquemática do que pode ocorrer com a radiação para $E_g = 6 \text{ eV}$. a) Absorção, radiação com energia $\geq 6 \text{ eV}$. b) Transmissão, radiação com energia menor que 6 eV .

A eletronegatividade (x_o) do oxigênio no estado ligado é menor em relação ao estado livre [83]. A figura 25 mostra a curva teórica para x_o em função do aumento da basicidade do vidro.

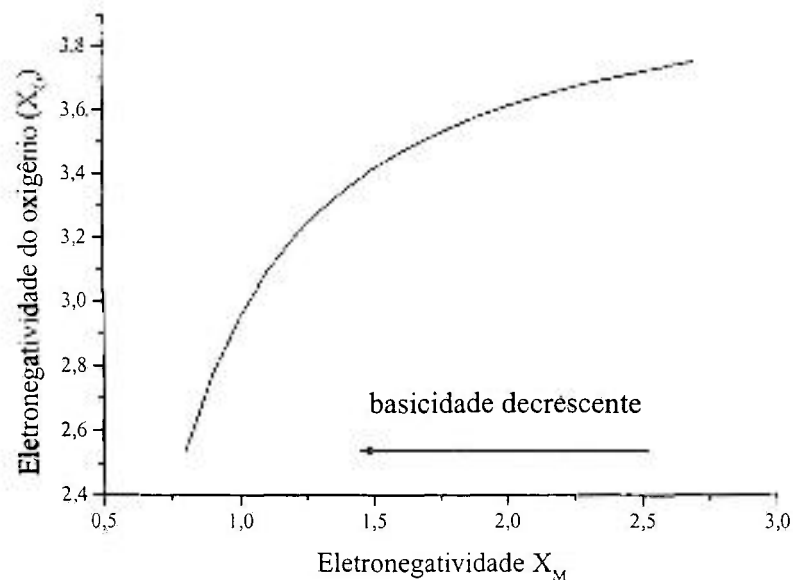


Figura 25 - O gráfico mostra como a eletronegatividade do oxigênio (x_o) decresce com a diminuição da eletronegatividade do elemento (x_m) que faz a ligação iônica com o oxigênio.

Em função da basicidade do vidro é possível determinar E_g , isto é, o intervalo de energia que esta relacionado ao limite de transmissão óptica.

Na teoria da basicidade óptica [83], E_g é expressa em função da diferença entre a eletronegatividade do ânion (no caso o oxigênio) com a eletronegatividade do íon metálico, veja a equação 1.

$$E_g = 3,72x[\chi_o(\text{anion}) - \chi_m(\text{íon metálico})] \quad (1)$$

A energia é expressa na unidade de eV. Os valores obtidos por essa equação estão em excelente acordo com os resultados experimentais para os compostos III-V e os compostos II-VI, exceto para os teluretos e selenetos de mercúrio [83].

Considerando um vidro homogêneo e com teor de impurezas desprezível, E_g é o principal fator que determina o limite de transparência do vidro na região do UV. Como E_g aumenta com a basicidade do vidro, a transmissão óptica aumenta em vidros muito básicos. A partir do valor da eletronegatividade de um íon metálico, pode-se determinar diretamente

E_g da ligação do íon com o oxigênio usando o gráfico da figura 26 [83]. Conhecendo o valor de E_g , pode-se determinar o λ_c na região do UV por meio da equação 2.

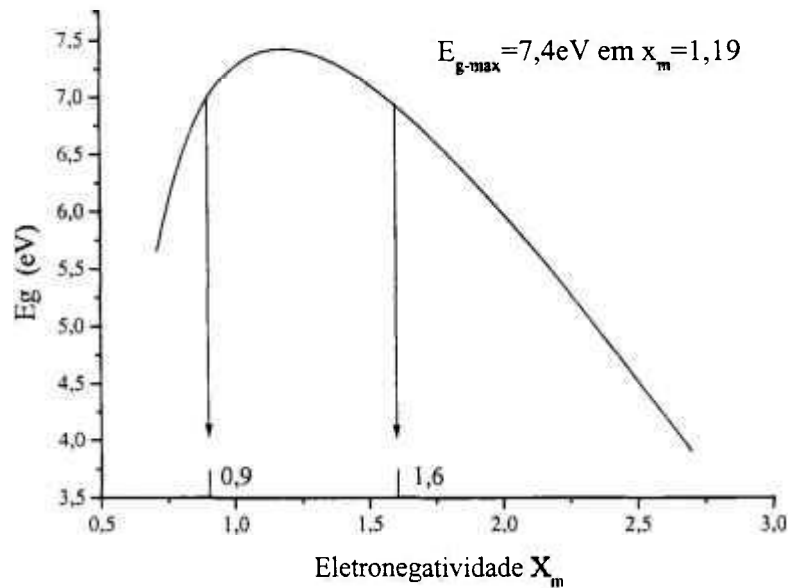


Figura 26 – Gráfico de E_g em função da eletronegatividade do íon metálico ligado ao oxigênio. Para os metais com x_m entre 0,9 e 1,6 os óxidos formados apresentam λ_c próximos a 180nm [83].

$$\lambda_c \text{ (nm)} = 1243 / E_g \text{ (eV)} \quad (2)$$

A partir dessa teoria para a basicidade óptica [83], calculou-se λ_c para o Al_2O_3 , obtendo-se o valor de 174,8nm, sendo o valor experimental igual a 171nm. Esse resultado comprova que a teoria da basicidade óptica pode ser usada no estudo da transmissão óptica de vidros fosfatos na região do ultravioleta. Na figura 26, os valores de eletronegatividade 0,9 e 1,6 delimitam os valores para x_m . Os óxidos dos metais correspondentes apresentam transparência excelente a partir de 180nm. Os principais são: MgO , La_2O_3 , CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , BaO , LiO , Sr_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 e Ga_2O_3 .

A tabela 3 mostra os valores de E_g e os de λ_c para alguns óxidos de metais alcalinos terrosos. Nota-se que λ_c aumenta na seguinte seqüência $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$.

Tabela 3 - Energia do 'gap' (E_g) de alguns óxidos.

Óxido	E_g (eV)	λ_c (nm)
MgO	7,42	167,5
CaO	7,33	169,5
SrO	7,27	170,9
BaO	6,98	178.1

Vidros fosfatos binários contendo o mesmo teor desses óxidos apresentam λ_c na seguinte ordem $MgO < CaO < BaO < SrO$, veja figura 27 [84]. Nota-se que o λ_c do vidro fosfato contendo estrôncio é maior que o do vidro fosfato contendo bário.

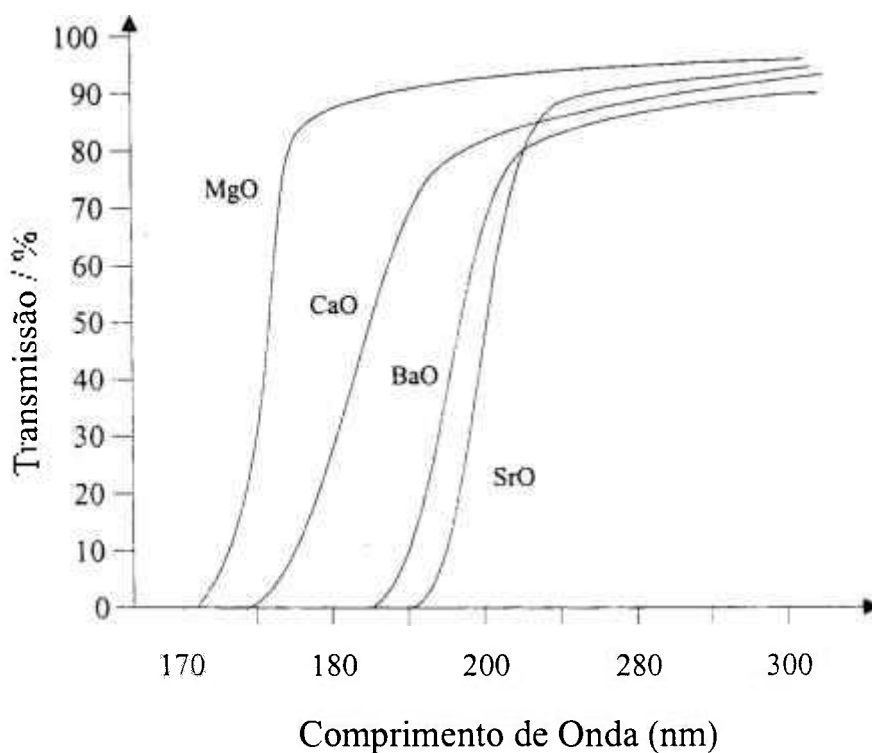
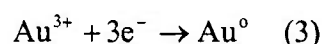


Figura 27- Espectros de transmissão óptica de vidro fosfatos com metais alcalino-terrosos [84].

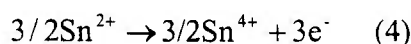
3.5.7 Dispersão coloidal

A coloração em um vidro pode ser causada pela presença de impurezas, defeitos criados por irradiação e também por espalhamento de luz por uma segunda fase. A formação de colóides pode ocorrer em alguns vidros que contêm certos elementos, e quando são obtidos em condições específicas.

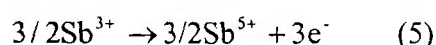
Alguns íons metálicos, como Au^{3+} , Cu^{2+} , Ag^{3+} , Pt^{2+} e não metálico como o P^{5+} , dispersos nos vidros, podem ser reduzidos ao estado neutro quando um composto com ação redutora, como PbO_2 , Pb_2O_3 , SnO , é adicionado. O conhecido vidro rubi de ouro é obtido a partir da adição de pequenas quantidades de ouro [85]. O vidro que contém íons Au^{3+} é aquecido a uma determinada temperatura e mantido durante 1-2 horas para a redução dos íons, de acordo com a equação 3:



Os elétrons necessários para que a redução dos átomos de ouro ocorra podem ser fornecidos por uma das reações eletroquímicas ilustradas nas equações 4 e 5:



ou



O processo de aglomeração de átomos de ouro se desenvolve durante um tratamento térmico, terminando com a formação de colóides. O vidro, inicialmente incolor, assume gradativamente a tonalidade do rubi (vermelha) no curso do tratamento térmico. Esse processo é denominado de “**striking**” [86]. Um processo semelhante pode ocorrer com átomos de fósforo. A figura 28 mostra uma possível configuração de um colóide de fósforo elementar e também uma ilustração da dispersão dos colóides de fósforo que se formam em um vidro. A luz é espalhada e absorvida quando interage com os colóides causando a coloração do vidro [87].

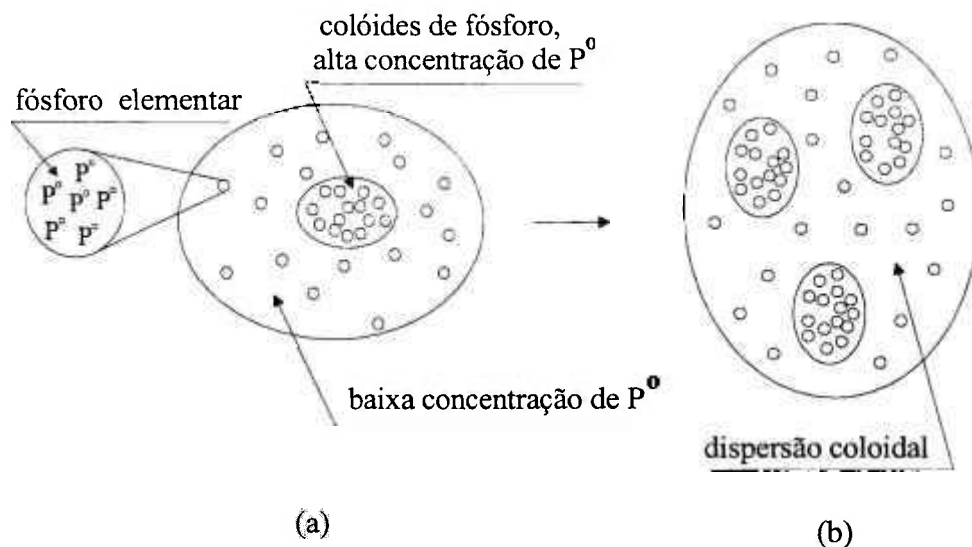


Figura 28 – (a) Configuração de um colóide de fósforo elementar formado durante o processo de recozimento do vidro. (b) Configuração de uma dispersão coloidal em uma matriz vítrea.

O tamanho e concentração de colóides no vidro depende da quantidade de fósforo elementar produzidos durante o processo de fusão, e também do tempo e da temperatura do tratamento térmico para a formação dos colóides.

3.5.8 Emissão no UV

Um fóton de baixa energia ($h\nu$) pode interagir com um átomo isolado capaz de estar em apenas um estado energético entre dois níveis de energia possíveis (E_1 e E_2). Dois processos distintos podem ocorrer: absorção e emissão espontânea [88]. Estes processos permitem alterar o estado de energia do átomo de um nível para outro. A Figura 29 apresenta um diagrama energético para estes processos.

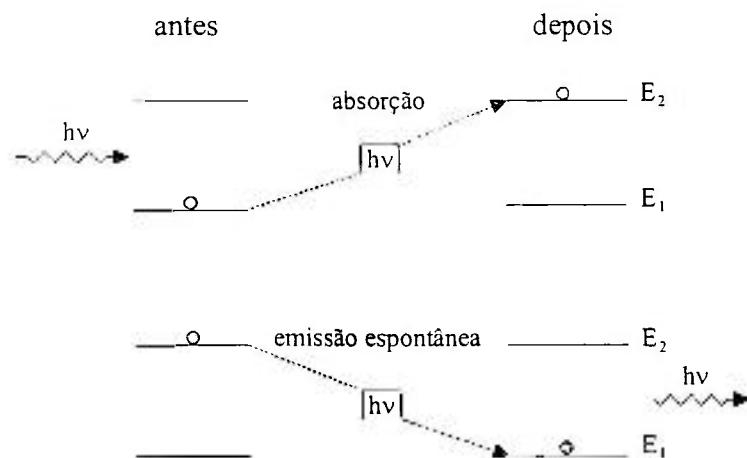


Figura 29 – Diagramas dos processos da interação da radiação luminosa com a matéria.

Na absorção, o átomo está inicialmente no seu estado de mais baixa energia, E_1 . Se um fóton de energia $h\nu = E_2 - E_1$ interagir com o átomo, dependendo da seção de choque, o fóton pode ser absorvido e o átomo passará para um estado de energia mais elevado.

A emissão espontânea ocorre quando o átomo está no estado superior e após um certo tempo médio τ (tempo de vida), o átomo passa espontaneamente para o estado de mais baixa energia, emitindo um fóton de energia $h\nu$ [88].

4 Procedimento Experimental

4.1 Síntese dos vidros

Os reagentes químicos utilizados para a obtenção do vidro base foram escolhidos em função do baixo custo, disponibilidade no mercado e menor susceptibilidade a umidade. O óxido formador do vidro base foi derivado do composto $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ortofosfato monoamônio), esse composto foi usado por ser menos higroscópico que o próprio P_2O_5 (também disponível). Para aumentar a durabilidade química do vidro base e também reduzir volatilização do P_2O_5 que ocorre durante o processo de fusão, adicionou-se na composição um óxido de metal alcalino terroso como modificador. Escolheu BaO por ter um ponto de fusão mais baixo em relação aos demais óxidos de metais de transição, e usou na forma de carbonato de bário. Outros óxidos (Al_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 e o Fe_2O_3), foram adicionados ao vidro base cuja finalidade é melhorar ou estudar as propriedades do vidro relevantes para a transmissão óptica na região do UV.

A forma geral da composição dos vidros óxidos desse trabalho foi definida como $xM + (100-x) \cdot (40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$, onde x é o valor em porcentagem em mol e M é o óxido adicionado a composição fixa.

Os vidros fosfatos foram obtidos a partir da decomposição térmica dos compostos BaCO_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, e dependendo da experiência, adicionou-se também um outro óxido, sendo todos com grau de pureza PA. As massas foram calculadas de acordo com a fórmula composicional definida no parágrafo anterior. Os precursores e os óxidos foram pesados e misturados na forma de pós durante 30min e posteriormente fundidos em um cadinho de alumina de acordo com o seguinte procedimento:

- Aquecimento em ar até 450°C durante 1h para promover a decomposição do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em P_2O_5 , NH_3 (amônia) e H_2O .
- Aquecimento a 1300°C , formando um líquido que é vertido logo após atingir essa temperatura, após 30min ou 80min mantido nessa temperatura, a escolha do

intervalo de tempo vai depender da experiência planejada. Tempos longos de homogeneização devem ser evitados, pois ocorre perda do material por volatilização em altas temperaturas (o P_2O_5 é muito volátil).

- O líquido é lingotado na forma de bastão em um molde de alumínio pré-aquecido a 15°C abaixo da T_g do vidro.
- E por fim, o vidro é submetido a um tratamento de recozimento durante 1 hora para eliminar as tensões na estrutura vítrea, sendo logo após, lentamente resfriado, seguindo a inércia térmica do forno, até a temperatura ambiente. Dependendo da experiência, pode ser feito também um tratamento térmico adicional a fim de estudar a formação de colóides no vidro.

A figura 30 mostra o perfil térmico do processo de síntese utilizado.

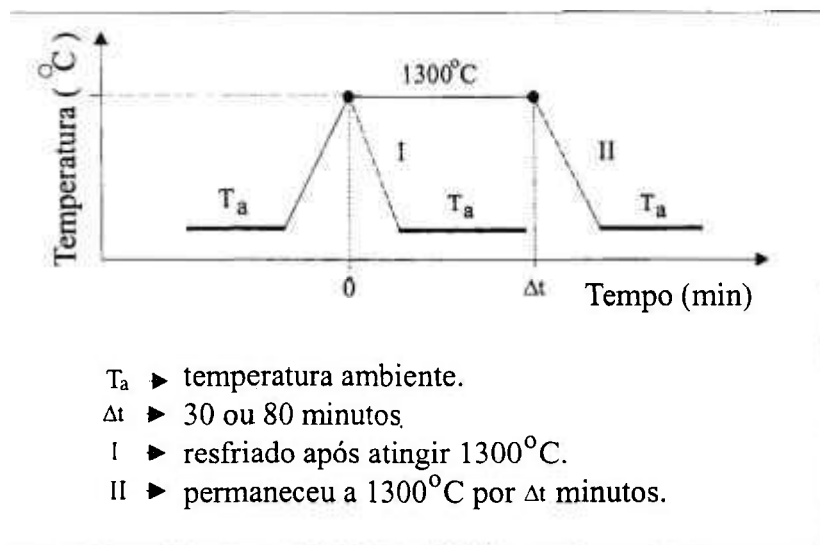


Figura 30 – Perfil térmico utilizado no processo de síntese dos vidros.

A fusão das matérias primas foi realizada em ar utilizando um forno elétrico do tipo cadinho (Lindberg modelo Blue M), com resistências superkantal, como mostra a figura 31.

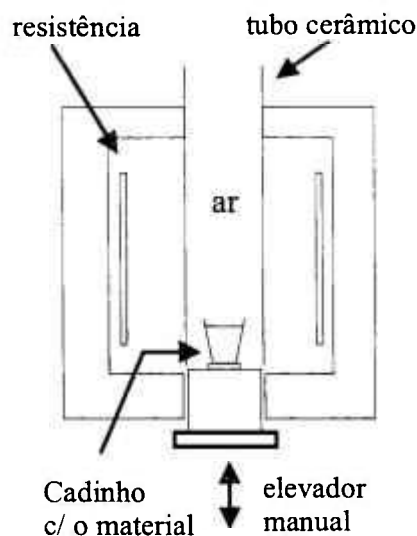


Figura 31 – Esquema do forno usado no processo de fusão. Um tubo de alta alumina foi utilizado para evitar a corrosão das resistências elétricas por amônia.

4.2 Preparação das amostras para as diversas técnicas de análises

As barras de vidro foram cortadas em uma cortadeira (Isomet, modelo 2000), utilizando-se um disco de diamante de baixa densidade. A carga submetida durante os cortes foi de 250g e a velocidade do disco de 1500rpm, obtendo-se assim amostras na forma de lâminas de 1 a 4mm de espessura, que foram lixadas utilizando-se lixas na seqüência de granulometria 120, 220, 280, 400, 600 mesh e, finalmente polidas utilizando-se lixas de 800, 1000, 1200 e 2000 mesh. Utilizou-se baixa rotação da politriz (Panambra modelo Pan Tec) para o desbaste e alta para o polimento das amostras. As amostras foram lavadas durante o processo, e submetidas a um banho com ultra-som, e, finalmente, secas ao ar.

Para as técnicas de análise térmica diferencial (ATD) e difratometria de raios X, as amostras foram transformadas em pó utilizando-se um moinho de uma bola durante 10min, obtendo-se uma distribuição com tamanho médio de partículas de 10 μ m.

4.3 Métodos de caracterização

- **Análise térmica diferencial**

A técnica de análise térmica diferencial (ATD) foi utilizada para determinar a T_g, parâmetro necessário na etapa de recozimento, e também no estudo da cristalização de colóides de átomos de fósforos. Foram também determinadas a temperatura de cristalização (T_c) e a de fusão (T_f).

A faixa de temperatura variou entre a ambiente e 900°C e a velocidade de aquecimento utilizada foi de 10°C/ min em atmosfera de hélio analítico e com Al₂O₃ como material de referência.

Para estas medidas foi utilizado um equipamento de análise térmica marca Netzsch, modelo 404S.

- **Difratometria de raios X**

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para auxiliar a caracterização estrutural dos vidros, por meio da identificação de halos relacionados com a estrutura amorfa dos vidros e picos relacionados a possíveis fases cristalinas presentes. As amostras foram analisadas utilizando-se um equipamento marca Bruker X Bruker-AXS modelo D8 Advance. Os pós foram adequadamente aglutinados possibilitando o posicionamento em um suporte do goniômetro do equipamento. O intervalo de varredura foi de 10° a 45° com velocidade de 2°/min e a radiação incidente foi K_α do cobre.

- **Ensaio de lixiviação**

O termo lixiviação é utilizado para definir o fenômeno da remoção de constituintes solúveis presentes em um sólido, quando exposto a um determinado meio líquido.

A velocidade de dissolução (ΔR) é determinada utilizando-se as equações (6) e (7), sendo S₀ a área superficial geométrica inicial da amostra em cm² e t o tempo do ensaio em dias :

$$\Delta R(t) = \Delta m / (S_o \cdot t) \quad (6)$$

$$\Delta m = m_f - m_o \quad (7)$$

onde Δm é a perda de massa da amostra expressa em gramas, m_f a massa final e m_o a massa inicial da amostra.

Para a determinação da durabilidade química dos vidros, foram realizados ensaios de lixiviação a 90°C em água destilada. O ensaio foi baseado na norma ASTM C-1285-94. Este ensaio tem duração de 14 dias.

O procedimento para este ensaio é apresentado nos itens abaixo descritos:

- 1 – Corte das amostras nas dimensões (1x10x10) mm³.
- 2 – Lixamento das faces em água, utilizando-se lixa de SiC, com granulometria 240 mesh.
- 3 – Lavagem com acetona em ultra-som por 5 min.
- 4 – Secagem em estufa a 110°C durante 2h e resfriamento em um dessecador.
- 5 – Pesagem da amostra em uma balança com precisão de 0,01 mg.
- 6 – Uso de um dispositivo tipo Soxlet, contendo água destilada a 90°C para imersão da amostra.
- 7 – Pesagem das amostras após 1, 3, 7 e 14 dias a partir do início de imersão.
- 8 – Remoção de alíquotas para medir o pH.

• **Espectroscopia de absorção óptica**

Espectroscopia de absorção óptica foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro marca HP modelo HP8452A. A faixa de comprimentos de onda utilizada para a obtenção do espectro de absorção óptica foi de 190nm a 900nm. Essa técnica foi usada nos seguintes estudos; da formação de defeitos por irradiação no UV, do efeito da solarização devido à presença de manganês no vidro, do vidro dopado com neodímio que apresenta bandas de absorção características, e também no estudo da absorção óptica em função da composição do vidro. As curvas foram todas normalizadas pelas espessuras das amostras.

- **Espectroscopia de transmissão óptica**

Essa técnica foi utilizada no estudo da janela óptica do vidro na região do visível e principalmente estendendo-se até a região do UV. A partir da curva da transmitância, determinou-se o comprimento de onda de corte (λ_c) no limite da transmissão óptica no UV. As amostras na forma de lâminas com espessura de 1mm foram analisadas no mesmo espectrofotômetro utilizado para medidas de absorção óptica.

- **Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)**

A técnica de EDS foi utilizada para verificar a presença de alumínio nas amostras, decorrente do processo de fusão. Para isso, se fez uso de um microscópio de varredura Philips modelo XL30, acoplado a um sistema EDS.

- **Espectroscopia no infravermelho**

Espectroscopia no infravermelho (FTIR, acrônimo do inglês, Fourier transform infrared) foi utilizada para determinar as bandas de absorção dos grupos OH⁻ (hidroxilas) e de CO₂ (dióxido de carbono) incorporados na estrutura vítrea.

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com diâmetro de 12mm e espessura de 0,5mm. Foram obtidas por meio da prensagem uniaxial de partículas de vidro de tamanho médio de 10 μ m e concentração de 2 % em peso, dispersos em pó de KBr (desidratado). Estas amostras foram mantidas em estufa a 110°C para evitar a absorção de água da atmosfera.

- **Cromatografia gasosa**

Esta técnica foi usada para a determinação qualitativa e quantitativa do gás de hidrogênio e qualitativa do nitrogênio resultante da decomposição da amônia (NH_3), derivada do composto $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, o precursor do óxido formador P_2O_5 . Como no presente trabalho propõe-se que o H_2 é o agente redutor do fósforo que constitui os colóides que se formam no vidro, o uso desta técnica permitiu comprovar que este gás é liberado durante o processo de fusão para obtenção do vidro. Foi utilizado um equipamento da marca Leybold Aeraeus, modelo LAGC310, que usa o gás argônio analítico para arraste da amostra a ser analisada. As amostras foram coletadas por um dispositivo adequado e limpo, diretamente no forno de fusão, posicionado logo acima da superfície do líquido que originará o vidro após o resfriamento.

• SAXS

Em contraste com métodos microscópicos, a técnica de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS - do acrônimo em inglês Small-Angle X-ray Scattering) permite obter diretamente medidas quantitativas do sistema observado por métodos estatísticos. Esta técnica foi usada no estudo dos tamanhos dos colóides de fósforos formados no vidro base. O comprimento de onda do feixe de raios X incidido nas amostras foi de $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$. O equipamento da estação de SAXS pertence ao LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron) em Campinas. Utilizou-se um detector sensível à posição para registrar a intensidade espalhada em função do módulo do vetor de espalhamento q . A distância entre a amostra-detector foi ajustada de tal modo a cobrir um intervalo em que q variou de 0,01 a $0,4 \text{ \AA}^{-1}$. Todo caminho do feixe foi evacuado a fim de reduzir ao máximo o espalhamento parasita produzido pelo ar. Foram coletados entre 5-10 quadros de 600s a fim de acompanhar eventuais danos causados na amostra devido à ação dos raios X, bem como monitorar eventuais mudanças de posição no próprio feixe incidente. As amostras, na forma de lâmina, foram submetidas a um tratamento térmico a 440°C e 520°C por uma hora para a formação de colóides. Após esse tratamento, a espessura das amostras foi reduzida por lixamento, até atingir o valor de $0,01\text{mm}$, necessário para que sejam atravessadas pelo feixe de raios X.

- **EPR**

A Electron Paramagnetic Resonance (EPR) é uma importante técnica espectroscópica e método analítico para o estudo de moléculas e íons que contém elétrons desemparelhados. Esta técnica foi utilizada no estudo da evolução do efeito de solarização no íon de manganês por UV. Em um tubo de quartzo, as amostras na forma de pó foram analisadas a 22°C utilizando-se um equipamento da marca BRUKER modelo EMX 12 – da banda X.

- **Espectroscopia de fluorescência de raios X**

Esta técnica foi utilizada para determinar a presença de elementos químicos a partir do escândio ao urânio, com grau semiquantitativo. A análise técnica foi realizada em amostras de vidro fosfato de bário, obtendo o teor de metais presentes, mas principalmente os metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, etc) que absorvem fortemente radiação UV. As amostras foram preparadas na forma de discos com 2mm de espessura e analisadas por um espectrômetro da marca Higaku e modelo WD-XRF.

- **Geração de defeitos por irradiação UV**

Para estudar a formação de defeitos em vidros irradiados com UV, em função do tempo de exposição, amostras com dimensões 10x10x4 mm³ foram irradiadas com um feixe de UV emitido por uma lâmpada de xenônio da marca Oriel com potência de 1100W. Esta fonte emite em vários comprimentos de onda compreendidos entre 280 a 320nm. As amostras foram irradiadas de acordo com o arranjo apresentado na figura 32, sendo à distância (L) entre a lâmpada e a amostra, no caso, 150cm.

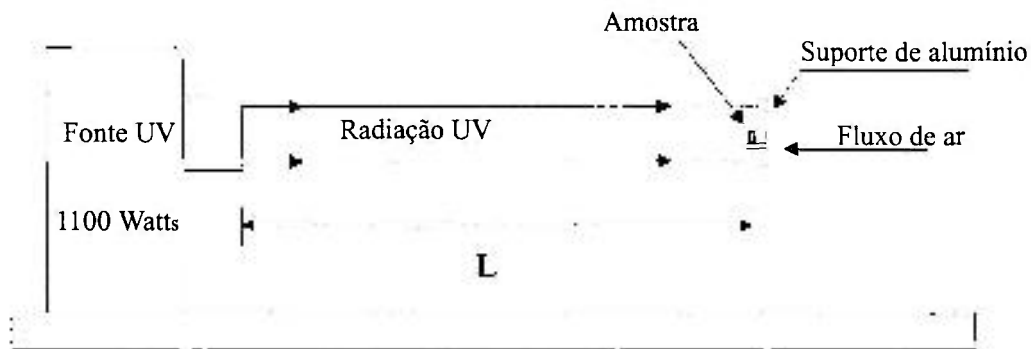


Figura 32 – Montagem experimental de irradiação de vidros a radiação UV.

O calor gerado pela lâmpada aquece a amostra e conseqüentemente aumenta a sua temperatura, o que possibilita a ocorrência do processo de recombinação de cargas, isto é, aniquilando o defeito gerado. Para evitar isto foi instalado um dispositivo de ventilação (uma ventilador adaptado), mantendo a temperatura da amostra próxima da ambiente.

- **Emissão de UV**

Foi investigada a possibilidade do uso de vidros fosfato com bário como matriz hospedeira de íons emissores de radiação na região do UV. Realizou-se a experiência de emissão no sistema óptico apresentado na figura 33. Um feixe de luz de comprimento de onda 526nm incidiu na amostra de vidro na forma de lâmina dopada com neodímio.

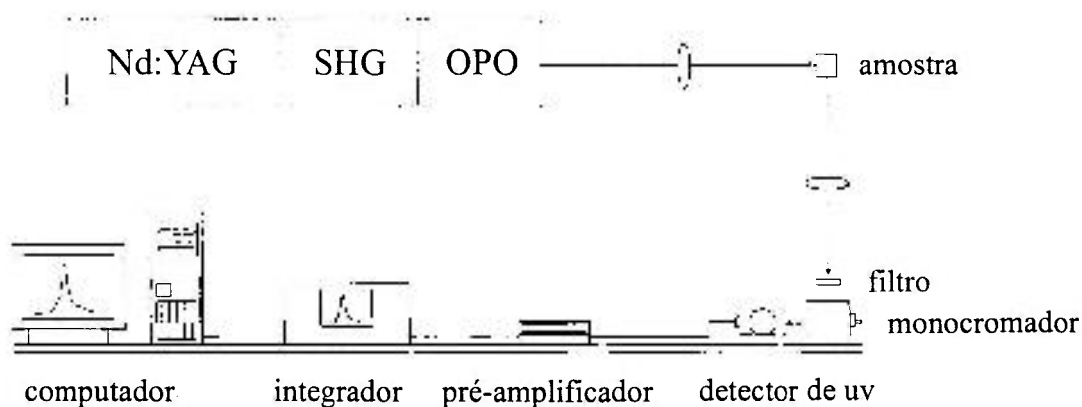


Figura 33 - Arranjo experimental para obtenção do espectro de emissão na região do UV.

O sistema é constituído por um laser pulsado de Nd:YAG (Brilhant B, Quantel) com gerador de segundo harmônico e um OPO (Optical Parametric Oscillator) sintonizável de 680nm a 2000nm, (marca Opotek).

O feixe de “bombeamento” é focalizado na amostra por uma lente convergente e a emissão é coletada perpendicularmente à excitação por outra lente convergente de CaF₂ com distância focal de 10cm, cuja finalidade é incidi-la no monocromador. Após a detecção, o sinal é amplificado por um integrador do tipo “box-car” e os dados são armazenados no computador.

5 Resultados e Discussões

5.1 Testes de durabilidade química

O vidro base apresenta baixa resistência ao choque térmico. Quando as amostras são irradiadas com UV, aquecem-se devido ao calor transmitido pela lâmpada de xenônio, atingindo temperaturas em torno de 120°C. Se a irradiação for por longos períodos de exposição exemplo, 10h, as amostras apresentam trincas nas primeiras horas. Se a irradiação for estendida a períodos mais longos, ocorrerá fraturas. O mesmo comportamento acontece no teste de lixiviação. Amostras mantidas a 90°C apresentam propagação de trincas até que a amostra se fragmente.

Supôs, que a fraca resistência do vidro base (40BaO + 60P₂O₅) a choque térmico esteja relacionado com a eletronegatividade do bário por ser baixa. Assim, foi adicionado ao vidro base um outro íon modificador com eletronegatividade maior que o do bário, o magnésio.

Na figura 34 são apresentados os valores de velocidade de lixiviação dos vidros 40BaO + 60P₂O₅ (vidro base) e 40MgO + 60P₂O₅; nota-se a crescente perda de massa no período final do ensaio de lixiviação. Vidros que contém bário possuem durabilidade química superior em relação aos vidros contendo Mg, mas a resistência ao choque térmico é inferior. Portanto, esta última propriedade deve ser melhorada para possibilitar a determinação da resistência química do vidro. O BaO foi substituído por MgO mantendo-se o mesmo teor e as mesmas condições de preparação. Os vidros contendo Mg não apresentam trincas após os teste de lixiviação, porém a durabilidade química é inferior comparada a vidros contendo bário, como mostra a figura 34.

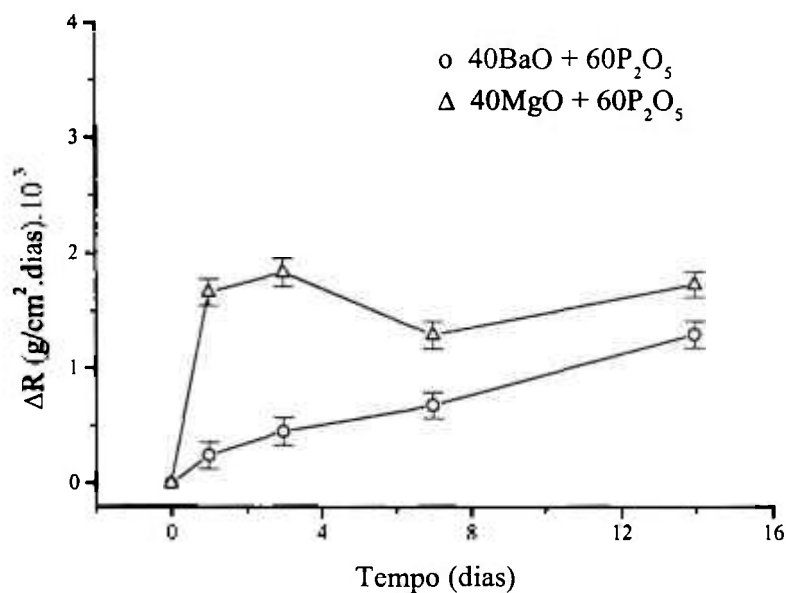


Figura 34 - Velocidade de dissolução dos vidros fosfato com bário e fosfato com magnésio, em solução aquosa.

Assim, procurou-se aliar as vantagens apresentadas pela inclusão dos dois elementos químicos em um único vidro. A figura 35 compara os valores de velocidade de dissolução do vidro contendo bário com outros dois contendo diferentes teores de bário e magnésio. Nota-se que para o vidro com 2% em mol de MgO houve uma relevante diminuição na velocidade de dissolução em relação ao vidro base. Com adição de Mg ao vidro, a perda de massa por fragmentação foi resolvida permanecendo somente a dissolução do vidro, que é reduzida com a presença do bário. Quando o teor de MgO foi elevado para 5%, observou-se que a velocidade de dissolução determinada após 14 dias é inferior em relação ao valor determinado após 7 dias (veja a figura 35). Observa-se também que os valores de ΔR para esses tempos são próximos, indicando que o processo de dissolução atingiu o equilíbrio (veja figura 35). Nesse estágio do processo ocorre a formação de uma camada de baixa reatividade na superfície da amostra.

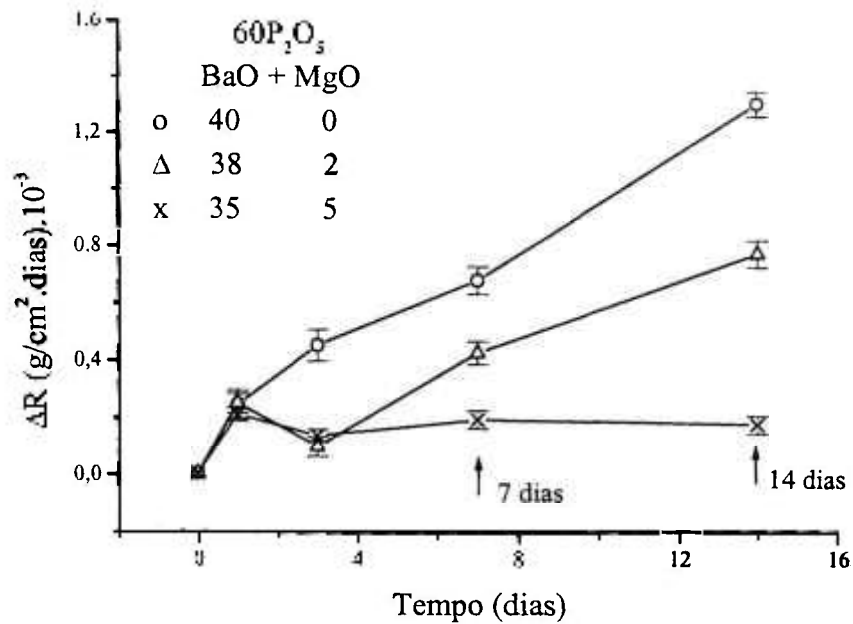


Figura 35 – Velocidade de dissolução dos vidros fosfato com bário e magnésio, em solução aquosa.

O bário e o magnésio participam da estrutura vítrea através de ligações cruzadas entre as cadeias fosfáticas, como mostra a figura 36. A eletronegatividade do magnésio (valor 1,2) é maior que a do bário (valor 0,9), portanto, a ligação que o átomo de Mg faz com o oxigênio de cada cadeia é mais forte e a nuvem eletrônica desloca-se menos para o oxigênio do que no caso do bário. Assim, as cadeias poliméricas suportam vibrações maiores do que se fossem ligadas somente por átomos de Ba. Dessa maneira, a resistência ao choque térmico é superior para vidros que possuem Mg em sua constituição quando comparado a vidros que só contém bário.

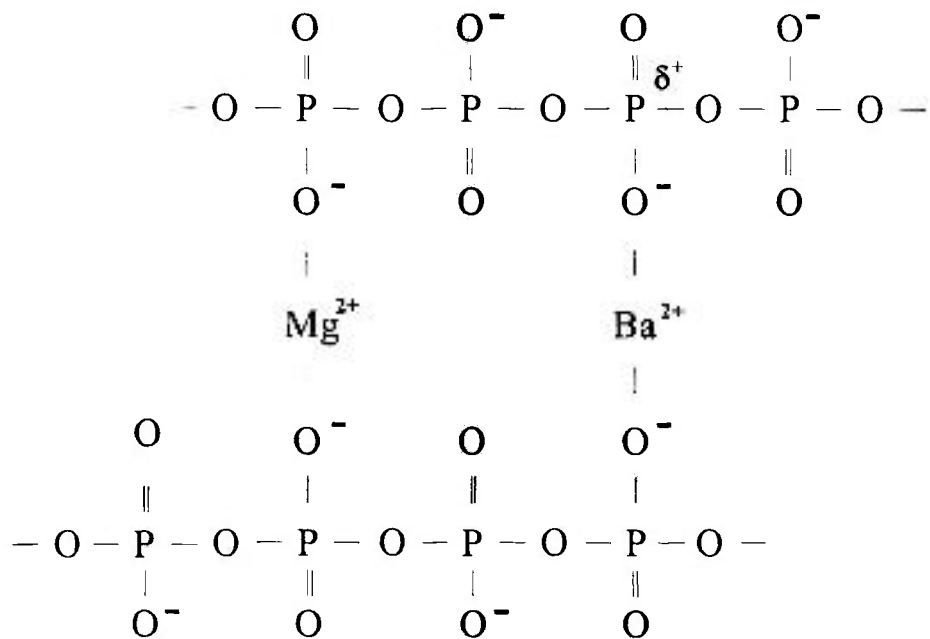


Figura 36 - Modelo simplificado de estrutura do vidro fosfato com bário e magnésio.

Por ter um número atômico relativamente alto, o átomo de Ba apresenta o efeito de blindagem eletrônica. Os elétrons mais externos estão fracamente ligados ao núcleo do átomo. Como o oxigênio é altamente eletronegativo, a nuvem formada pelos elétrons de ligação de um íon de bário com um de oxigênio se desloca para uma região próxima ao íon de oxigênio da cadeia fosfática. O grau de positividade (δ^+) do átomo de fósforo ligado a esse íon de oxigênio é então reduzido. Conseqüentemente, o grau de afinidade nucleofílica do radical OH^- (meio aquoso) é reduzido em relação à cadeia fosfática. Assim, a cinética de reação dos radicais OH^- com a estrutura vítrea da superfície dos vidros decresce, isto é, ocorre a redução na velocidade de dissolução, tornando o vidro mais durável quimicamente em meio aquoso.

5.2 Presença de bolhas e estrias nos vidros

5.2.1 Inclusões

Vidros são considerados homogêneos, sob o ponto de vista das propriedades ópticas quando não há distorção do feixe de luz transmitido ou não ocorre espalhamento óptico no seu volume. Vidros com bolhas e inclusões não apresentam essa característica, isto é, não são opticamente homogêneos.

Inclusões são partículas que não foram dissolvidas na etapa de fusão, por exemplo, pequenos cristais ou partículas metálicas, podendo ser contaminações causadas pelo desprendimento de material da parede dos cadinhos ocasionado pelo ataque químico do líquido. O espectro de energia dispersiva (EDS) da figura 37 do vidro $10\text{Na}_2\text{O} + 90(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ que foi obtido em ar a 1300°C após 10 minutos de homogeneização, mostra as linhas correspondentes aos elementos constituintes e também a linha do alumínio que advém da corrosão das paredes do cadinho de alumina usado no processo de fusão. Observa-se também que o teor de alumínio é ligeiramente superior ao do sódio, um dos constituintes originais do vidro. A presença do alumínio aumenta a possibilidade de formação de núcleos de cristalização ou de incrustações que afetariam a qualidade óptica do vidro.

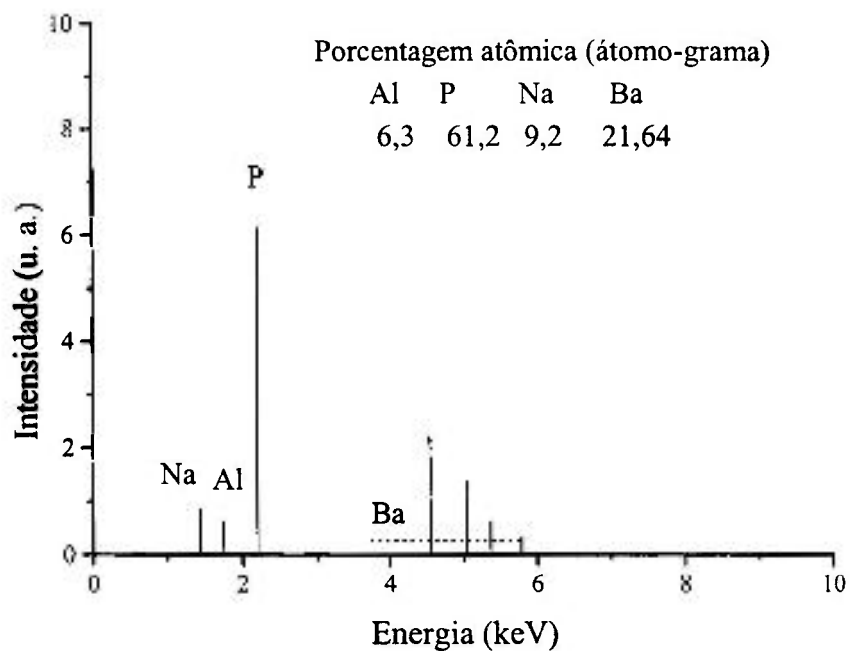


Figura 37- Espectro por dispersão de energia do vidro $10\text{Na}_2\text{O} + 90(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ obtido a 1300°C .

Em vidros sem sódio a basicidade é menor, mantendo-se as mesmas condições do processo de fusão dos vidros preparados anteriormente. No espectro EDS do vidro base na figura 38 a linha do alumínio diminuiu, isto é, o teor de átomos de alumínio reduziu de 10,3 % para 1,77 %. Portanto, deve-se preservar o mínimo grau da basicidade possível no líquido para não prejudicar, a qualidade óptica do vidro.

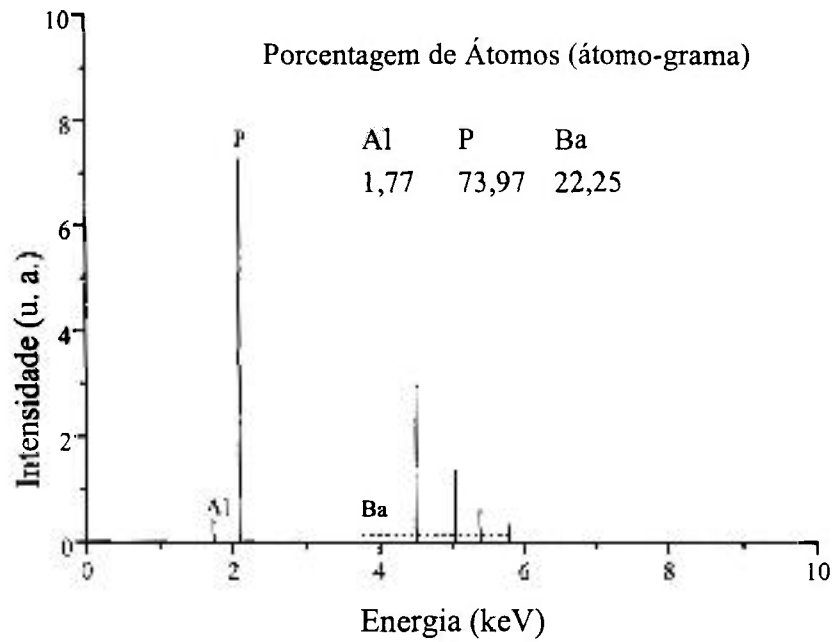


Figura 38 - Espectro por dispersão de energia do vidro base obtido a 1300°C.

Na figura 39 o espectro de energia dispersiva de uma amostra do vidro $10\text{Na}_2\text{O} + 90(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$, obtido a 1000°C com 10 minutos de homogeneização em ar, não apresenta a linha do alumínio, o que indica uma drástica redução da dissolução de alumina do cadinho no líquido nessa temperatura.

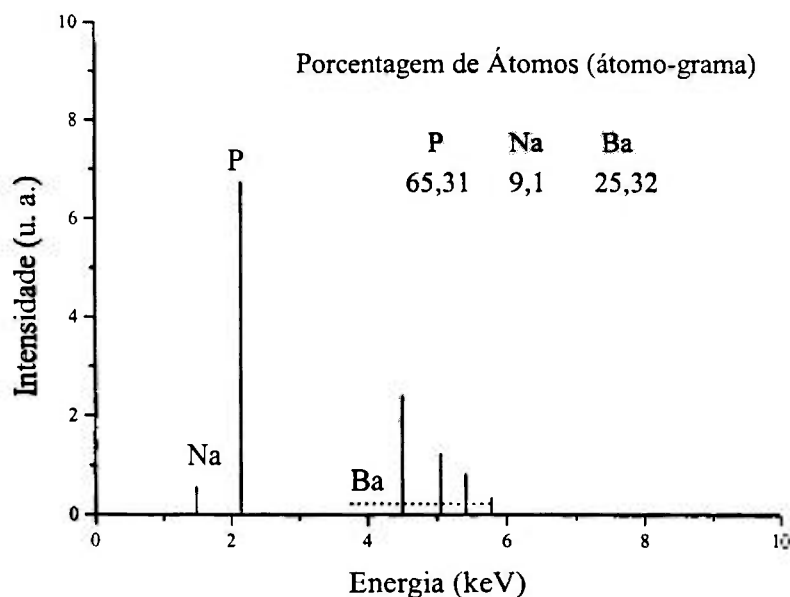


Figura 39 - Espectro por dispersão de energia do vidro $10\text{Na}_2\text{O} + 90(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ obtido a 1000°C .

Assim, para evitar a formação de inclusões durante o processo de fusão, faz-se necessário reduzir a basicidade e da temperatura na etapa de afinagem, para obtenção do vidro com qualidade óptica.

5.2.2 Bolhas

Embora a presença de bolhas a princípio deva ser evitada, no caso dos vidros produzidos neste trabalho as bolhas formadas durante o processo de fusão não devem ser completamente eliminadas pois, uma pequena fração favorece a redução do estado de valência das impurezas metálicas contribuindo para a extensão da janela óptica do vidro para próximo de 200nm. Um procedimento alternativo foi adotado para reduzir a quantidade de bolhas e evitar métodos convencionais, como o aumento da temperatura,

tempo de homogeneização e adição de afinantes, que poderiam influenciar na transparência óptica dos vidros.

A figura 40 apresenta, esquematicamente, as etapas do procedimento adotado. Em (a), a 1300°C forma-se uma camada altamente concentrada de bolhas próxima da superfície do líquido, similar ao aspecto de uma espuma [17]; b) Verte-se essa camada; c) Com a ausência dessa interface entre o líquido e o ar, as bolhas chegam à superfície e são liberadas na atmosfera d) Durante um determinado tempo, que depende da composição do vidro, a formação e a 'remoção das bolhas procede continuamente até o final, quando só restam poucas bolhas no líquido.

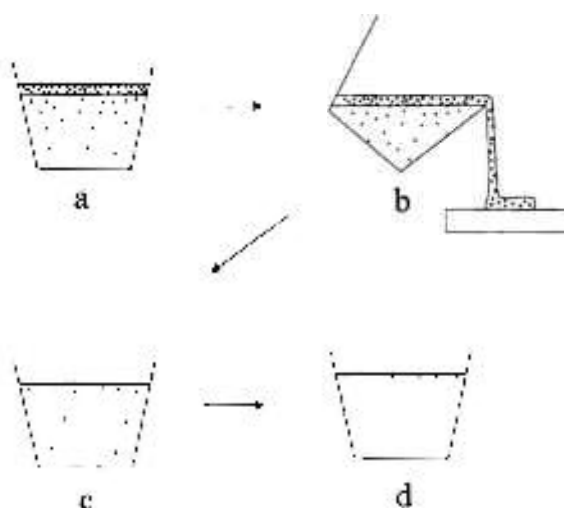


Figura 40 – Esquema do método de redução da quantidade de bolhas presentes no líquido. Etapas do processo a, b, c e d - veja o texto.

Apenas parte do líquido (cerca de 20% em massa), que contém uma quantidade expressiva de bolhas, é vertido na etapa b. O método mostrou-se eficiente na redução da quantidade de bolhas e manteve o extremo da janela óptica no UV próxima de 200nm. Porém, este método tem a desvantagem de reduzir o número de vezes que o cadinho pode ser reutilizado, devido à ocorrência de choque térmico.

5.2.3 Estrias

Não dispondo de um sistema de agitação direta e contínua para a homogeneização do líquido, os vidros obtidos apresentam estrias que comprometem a qualidade óptica [89]. A homogeneização depende da miscibilidade das fases líquidas dos óxidos de fósforo e bário, que pode ser conseguida aumentando-se a temperatura acima de 1300°C. Mas essa solução implica no aumento da perda de P_2O_5 por volatilização, causando assim outros problemas.

Em vidros fosfatos com bário e alumina (terceiro elemento) obtidos nas mesmas condições, observou-se um grau menor de estrias, isto é, a alumina deve ter contribuído para a miscibilidade nas fases líquidas. Tal resultado foi previamente reportado na literatura para o sistema vítreo $SiO_2 - B_2O_3$ [90]. Observou-se que dependendo do teor de alumina, a quantidade de estrias pode aumentar, podendo também aumentar a tendência à cristalização do vidro. Para controlar esse processo, deve-se determinar o teor de alumina adequado. A figura 41 apresenta o número de estrias em amostras de $1cm^2$ em função do teor de alumina. Nota-se que no intervalo 14,8 a 15,2% em mol de alumínio, o número de estrias é mínimo. No intervalo de 10 a 18%, não se observou indícios de cristalização. A eficiência do método de agitação direta e contínua é alta, mas, não é o suficiente para se garantir a obtenção de vidros fosfatos com qualidade óptica aceitável. Sugere-se aplicar durante a fusão os dois métodos.

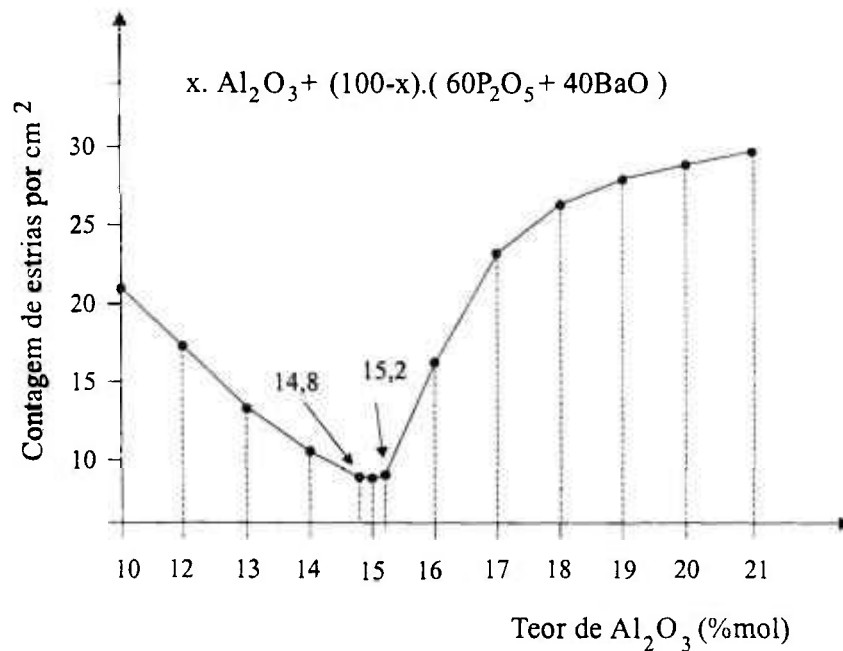


Figura 41 – Número de estrias em função do teor (x%) de alumina.

5.3 Grupos OH e CO₂ presentes nos vidros fosfatos contendo bário

A absorção da radiação UV pela água pode ser observada no espectro de transmissão óptica da água desmineralizada na figura 42. O λ_c da transmissão está abaixo de 200nm, mas a absorção considerável se inicia em torno de 204nm (p/ T = 90%). A intensa absorção devido a centros de água (grupos OH) dispersos na estrutura vítrea, limita o extremo inferior da janela óptica, próximo dos 200nm.

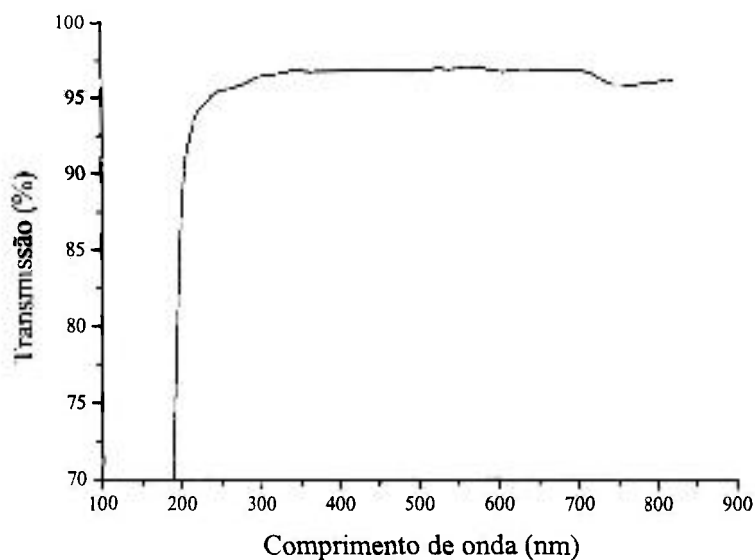


Figura 42 - Espectro de transmissão óptica da água desmineralizada.

Outra comprovação da absorção de UV pelo grupo OH^- é o caso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual é constituído de dois radicais OH^- ligados via oxigênio (HOOH). A figura 43 apresenta o espectro de transmissão óptica do H_2O_2 em solução aquosa com 10% de concentração. Abaixo de 200nm a absorção é intensa na região do UV, e tem sido explicada por meio do mecanismo de transição por transferência de cargas [91].

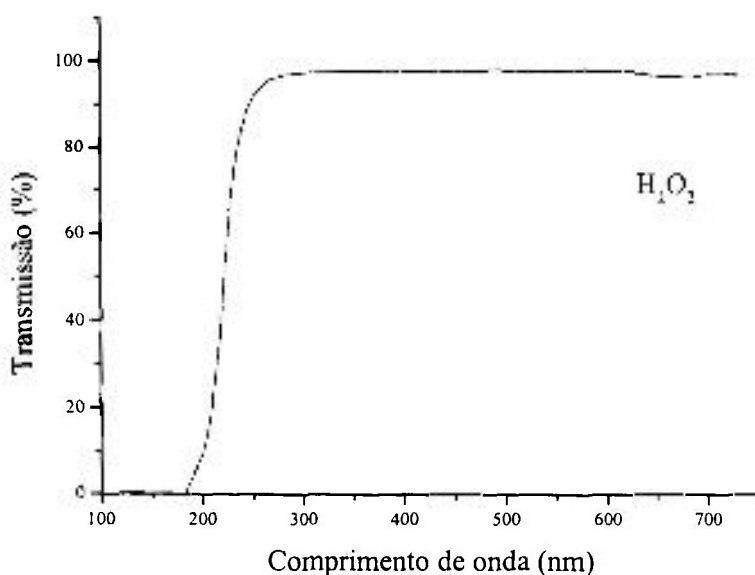


Figura 43– Espectro de transmissão óptica do peróxido de hidrogênio.

A presença de água nos vidros é geralmente analisada por espectroscopia no infravermelho. A água está presente na estrutura vítrea na forma de grupos hidroxilas (OH^-). Essa técnica pode também detectar a presença de CO_2 , que é menos importante para as propriedades ópticas na região do UV. Estas espécies apresentam bandas de absorção específicas na região do infravermelho. A figura 44 apresenta o espectro IV de um vidro base. A banda de absorção observada em $3550\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ é muito intensa comparada às bandas correspondentes aos grupos CO_2 e OH^- , veja tabela 4. Várias bandas são atribuídas aos grupos OH^- livres (2800 cm^{-1}) ou hidrogênio ligado a um oxigênio que não faz ligação ponte (3550 cm^{-1}). A absorção da água presente na estrutura dos vidros em $3550\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ se aproxima dos 90% e a banda tem a largura de 750 cm^{-1} . As bandas de $2200\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ e $1670\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração do grupo OH^- ligado por ponte de hidrogênio [85] e a banda em 2350 cm^{-1} , ao CO_2 retido na matriz vítrea [92].

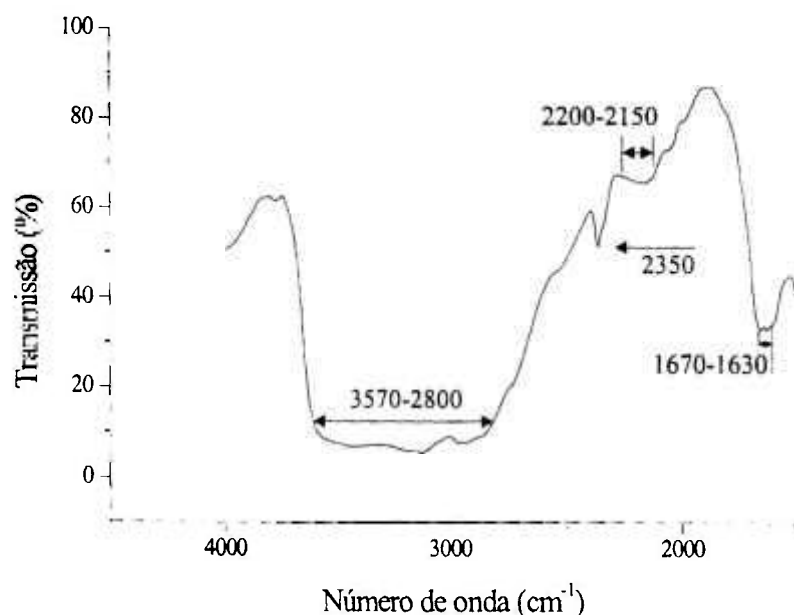


Figura 44 - Espectro IV do vidro base. São observadas bandas de absorção do grupo OH^- em $3550\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, $2200\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ e $1670\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ e uma banda de CO_2 em 2350 cm^{-1} .

Tabela 4- Características das bandas de absorção identificadas.

Absorvedor	Banda (cm ⁻¹)	Largura (cm ⁻¹)	Absorção (%)
OH ⁻	3550-800	750	~90
OH ⁻	2200-2150	50	~30
OH ⁻	1670-1630	40	~70
CO ₂	2350	11	~10

A presença de grupos OH⁻ e CO₂ limita a obtenção de vidros com qualidade óptica para a fabricação de lentes, de hospedeiros lasers e de fibras ópticas. A remoção de OH⁻ pode ser realizada por meio de reações químicas durante o processo de fusão. Este método consiste na formação de uma atmosfera reativa durante a homogeneização do líquido favorecendo a reação com OH⁻ formando gases que se desprendem do líquido. Algumas das atmosferas reativas citadas na literatura são CCl₄, HF, CF₄ e SF₆ [93,94].

5.4 Impurezas metálicas

A tabela 5 mostra o teor de impurezas de metais de transição presentes no vidro base, determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X. Nota-se que o manganês e o ferro se destacam. Portanto, esses elementos podem contribuir significativamente na absorção óptica desse vidro na região do UV.

Tabela 5 - Resultados da análise por espectroscopia de fluorescência de raios X do vidro base.

Impurezas	%mol	ppm
V	-	734
Cr	0,11	-
Mn	0,31	-
Fe	0,22	-
Co	0,09	-
Ni	0,06	-
Cu	0,015	-

Para melhor observar a absorção óptica dos íons de Mn e Fe por espectroscopia de absorção, dois vidros $xM + (100-x) (40BaO + 60P_2O_5)$ onde $M = Mn_2O_3, Fe_2O_3$ e $x = 1\%$ de mol, foram obtidos em atmosferas: oxidante (O_2) e redutora (H_2). A figura 45 apresenta os espectros de absorção óptica dos vidros com íons modificadores de manganês e ferro em diferentes estados de valências. O vidro com Mn^{2+} (incolor) e o vidro com Fe^{2+} (azul-verde) foram obtidos em H_2 e o vidro contendo Mn^{3+} (púrpuro) e com Fe^{3+} (amarelado) em O_2 . Nota-se que o vidro com manganês ou ferro trivalente absorve com maior intensidade na região do UV quando comparado com vidros contendo manganês ou ferro bivalente. Resultados semelhantes foram observados em outros sistemas vítreos [95].

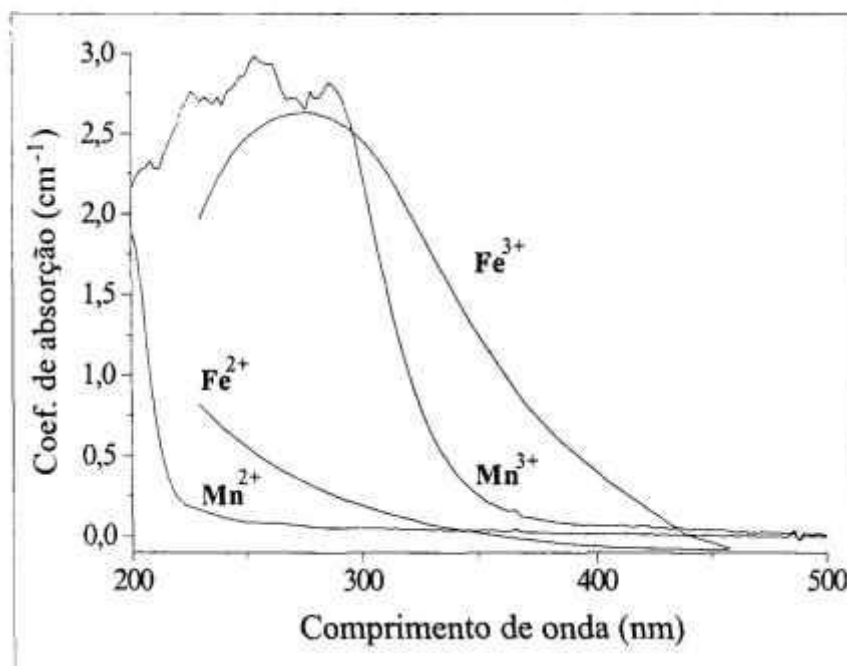


Figura 45 – Espectros de absorção para os vidros $Fe_2O_3 + 99 (40BaO + 60P_2O_5)$ e $Mn_2O_3 + 99 (40BaO + 60P_2O_5)$ em %mol.

Portanto, a janela óptica é mais ampla na região do UV quando as impurezas presentes estão em estado de valência menor.

A figura 46 apresenta espectros de cromatografia gasosa de gases liberados durante a preparação do vidro base, na etapa de homogeneização do líquido. O espectro **a**, corresponde aos gases (H_2 e N_2) liberados quando a temperatura do líquido atingiu $1300^\circ C$ e o espectro **b** aos gases (H_2 e N_2) liberados depois de decorridos 80 minutos nessa temperatura. O espectro **a** demonstra a condição redutora (H_2) no líquido e o **b** a condição oxidante (O_2 da atmosfera) no líquido.

A vantagem desse processo é a de reduzir o estado de valência das impurezas sem a necessidade de adicionar um outro elemento como agente redutor.

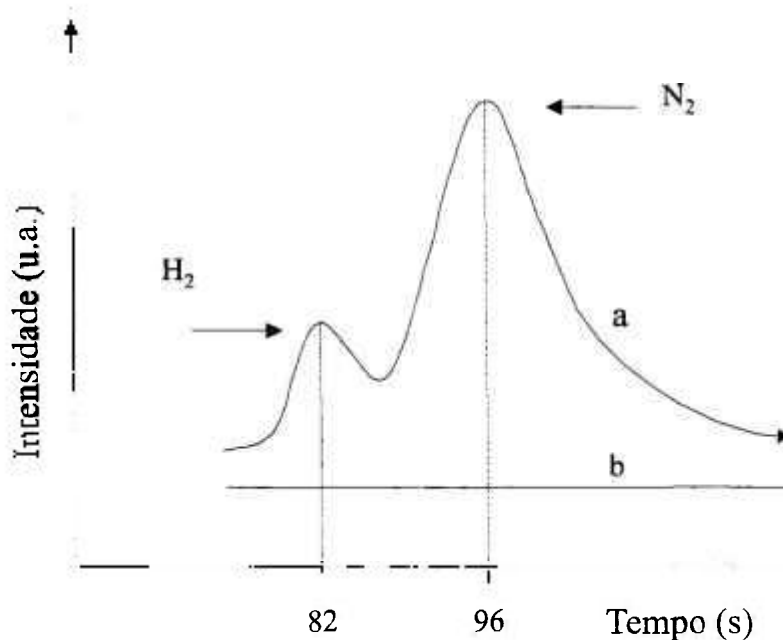


Figura 46 - Espectros de cromatografia gasosa de gases liberados durante a homogeneização do líquido, para obtenção do vidro base: a) resfriado após atingir 1300°C. b) mantido durante 80 minutos a 1300°C.

A figura 47 apresenta os espectros de absorção óptica do vidro base. O espectro **a** corresponde ao vidro obtido após a temperatura atingir 1300°C e o espectro **b** corresponde ao vidro obtido após 80 min de homogeneização do líquido nessa temperatura. Nota-se o efeito da redução do estado de valência das impurezas do vidro pelo 'deslocamento' do espectro **b** para o espectro **a**. Esse resultado é o melhor obtido num conjunto de 20 vidros produzidos a partir de matérias primas disponíveis. Os centros de absorção que persistem em termos de íons metálicos são o ferro, manganês, crômio, cobalto etc, todos presentes com os menores estados de valência. Para ampliar a janela óptica, além de 200nm, faz-se necessário a redução do teor desses elementos no vidro, o que torna o processo muito oneroso.

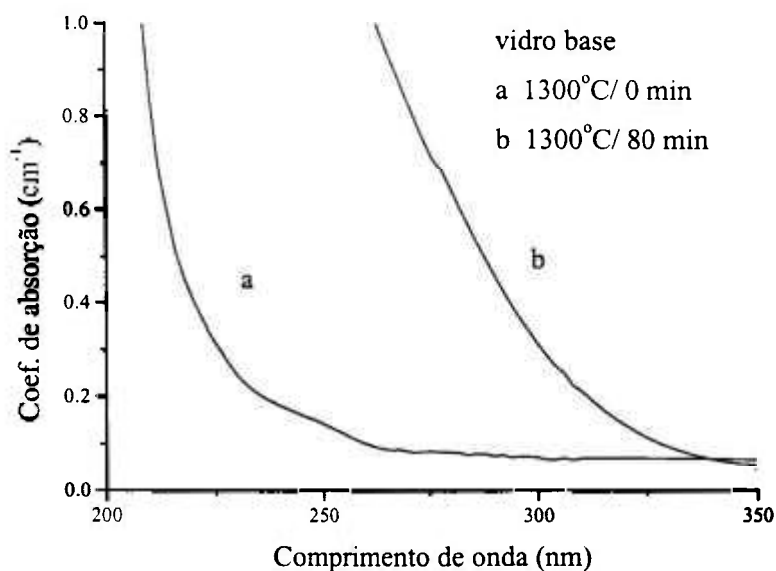


Figura 47 - Espectros de absorção óptica de vidros obtidos em diferentes tempos de homogeneização a 1300°C. a) condição redutora (H_2) a 0 min. b) condição oxidante (ar) a 80 min.

5.5 Solarização

A figura 48 apresenta uma série de espectros de transmissão óptica que mostra o efeito da radiação UV no vidro base. Cada exposição ao UV durou 1 hora, assim perfazendo um total de 5 horas de irradiação. Observou-se indiretamente a geração de defeitos significantes no vidro irradiado por UV. Nota-se que o comprimento de onda de corte (λ_c) é deslocado para valores maiores em função do tempo de irradiação, indicando o aumento da absorção do vidro causado por defeitos gerados pela radiação UV (veja tabela 6). Após as irradiações, a amostra foi submetida a tratamentos térmicos (TT) à 400°C durante 1h. Após cada tratamento térmico, mediu-se a absorção óptica. Este procedimento foi repetido três vezes, até se observar uma saturação. Na figura 48 é apresentado apenas um dos quatro espectros de transmissão óptica da amostra após o TT.

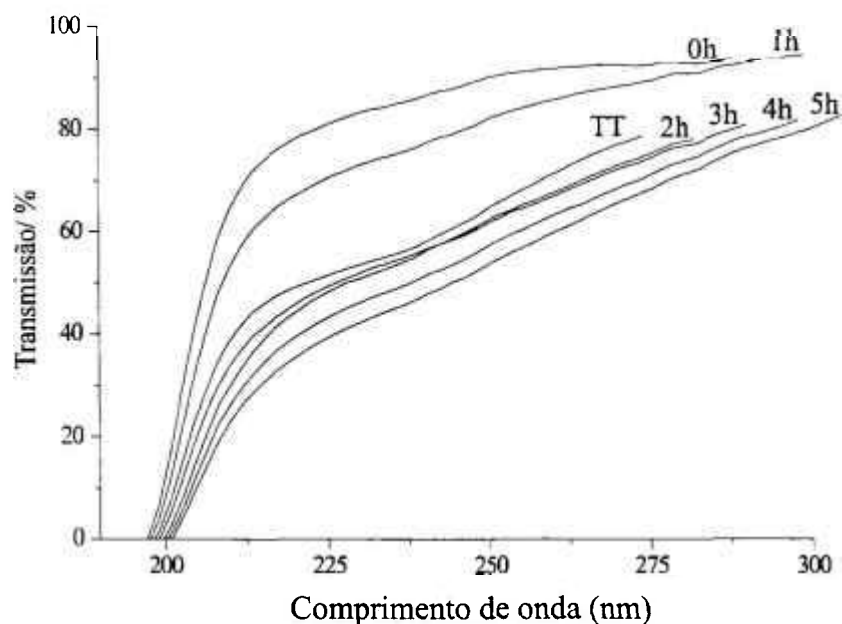


Figura 48 - Espectros de transmissão óptica após vários períodos de exposição ao UV de uma amostra do vidro base. A curva TT é o espectro do vidro após o tratamento térmico.

Tabela 6 – Comprimento de onda de corte (λ_c) dos espectros da figura 48 em função do tempo de irradiação do vidro em hora (T_i).

T_i (h)	0	1	2	3	4	5	TT
λ_c (nm)	192	194	197	199	201	203	195

Comparando-se o λ_c (195nm) da amostra após o tratamento térmico (TT) com o λ_c antes da irradiação (192nm), observa-se um deslocamento do λ_c . Durante o tratamento térmico ocorre um processo de recombinação de cargas que aniquila os defeitos gerados pela solarização. Se a temperatura do tratamento térmico for maior, a diferença entre o λ_c do vidro não irradiado e o λ_c após o tratamento térmico é reduzida. Com o aumento da

temperatura, a recombinação de cargas é facilitada e os defeitos são aniquilados. A geração de defeitos por solarização em certas impurezas, como manganês e o ferro, é comprovada visualmente pelo escurecimento do vidro [96].

A figura 49 apresenta o espectro de transmissão óptica para o vidro base após o tratamento térmico. Usando o método descrito na página 22, prolonga-se a curva de transmissão óptica até intersectar o eixo da abscissa para determinar o valor de $E_g = 6,1$ eV.

A partir da teoria da basicidade óptica (veja p. 29) foram calculados os valores $E_g = 6,49$ eV para Fe_2O_3 (Fe^{3+}) e $E_g = 7,11$ eV para o Mn_2O_3 (Mn^{3+}). Nota-se que o valor de E_g do Fe^{3+} é o que mais se aproxima do valor determinado experimentalmente. Esta fato sugere que o íon Fe^{3+} é a impureza que mais contribui na absorção óptica do vidro base na região do UV.

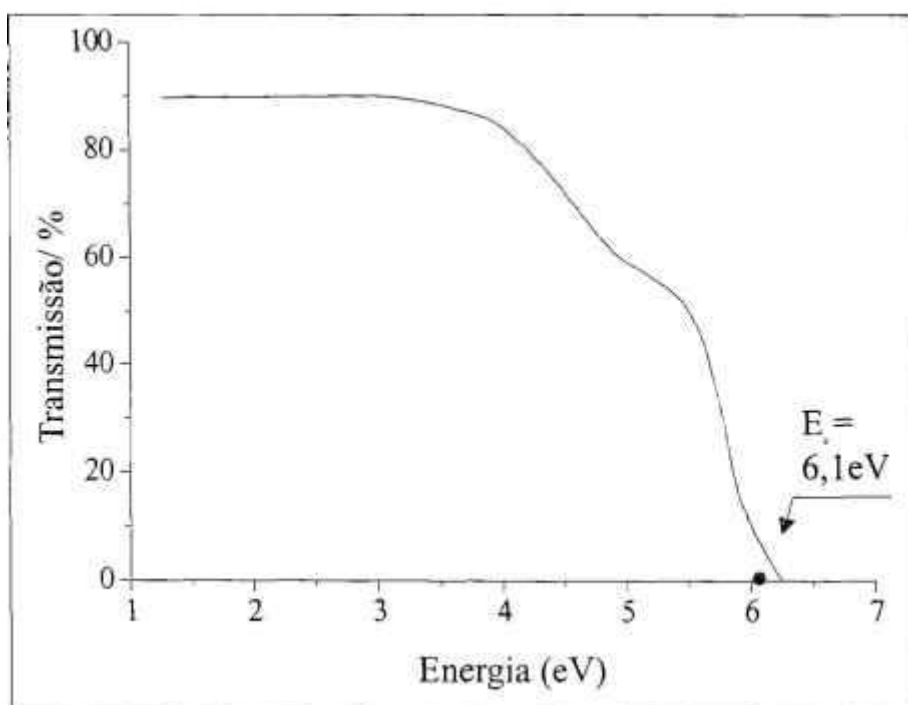


Figura 49 - Espectros de transmissão óptica do vidro base irradiado após o tratamento térmico.

A curva da figura 50 é o resultado da diferença entre o espectro de absorção óptica do vidro base não irradiado, e o espectro obtido após TT.

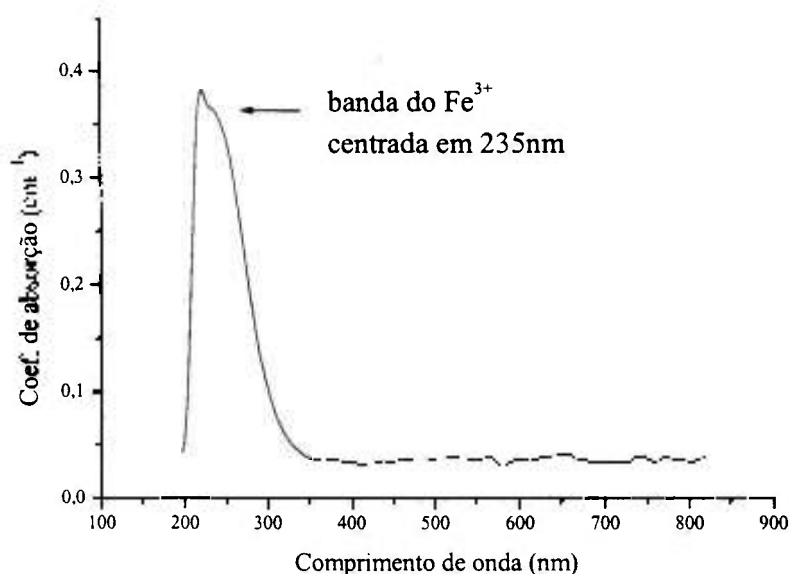


Figura 50 – Diferença entre os espectros do coeficiente de absorção óptica do vidro base após TT e do vidro base não irradiação.

Nota-se a presença da banda de absorção do Fe^{3+} , o que fortalece a hipótese baseada na teoria da basicidade óptica que indica que o Fe^{3+} é o íon que mais absorve na região do UV no vidro base. A presença deste elemento é devido ao baixo grau de pureza dos materiais de partida.

Na figura 51 são mostrados espectros de absorção óptica do vidro $1\text{Mn}_2\text{O}_3 + 99$ (40BaO + 60P₂O₅) (em %mol) obtido a 1300⁰C (em condição redutora) após exposições à radiação UV. Inicialmente o vidro apresentou uma coloração levemente amarelada devido à presença de íons Mn^{2+} , tornando-se púrpura e se intensificando com o decorrer da irradiação devido à presença de íons Mn^{3+} .

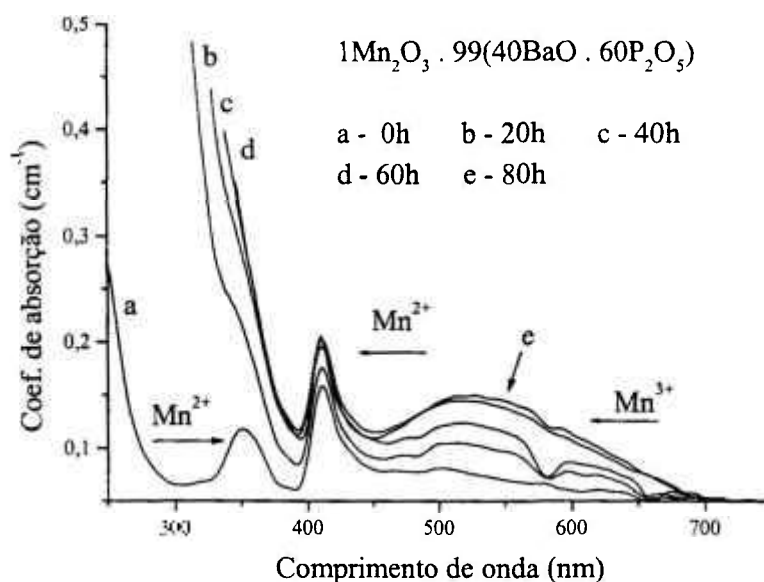


Figura 51 – Espectros de absorção óptica do vidro $1\text{Mn}_2\text{O}_3 + 99(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ irradiado com UV por diferentes intervalos de tempos.

Os espectros de EPR mostram um comportamento semelhante (veja a figura 52). Não há indicações na literatura que demonstre a detecção do íon Mn^{3+} em vidros por essa técnica. Como no vidro só podem existir esses dois estados de valência para o manganês, e a intensidade do sinal de EPR aumenta com a concentração de íons Mn^{2+} , de acordo com o comportamento dos espectros da figura 52, a concentração de Mn^{2+} está diminuindo em função do tempo de irradiação da amostra com luz UV. Em contrapartida, deve ocorrer um aumento de igual proporção para o Mn^{3+} no vidro irradiado. É o efeito de solarização no manganês.

Nota-se também a ocorrência de saturação na evolução dos espectros de EPR; a intensidade do sinal começa a estabilizar a partir de 60h de irradiação.

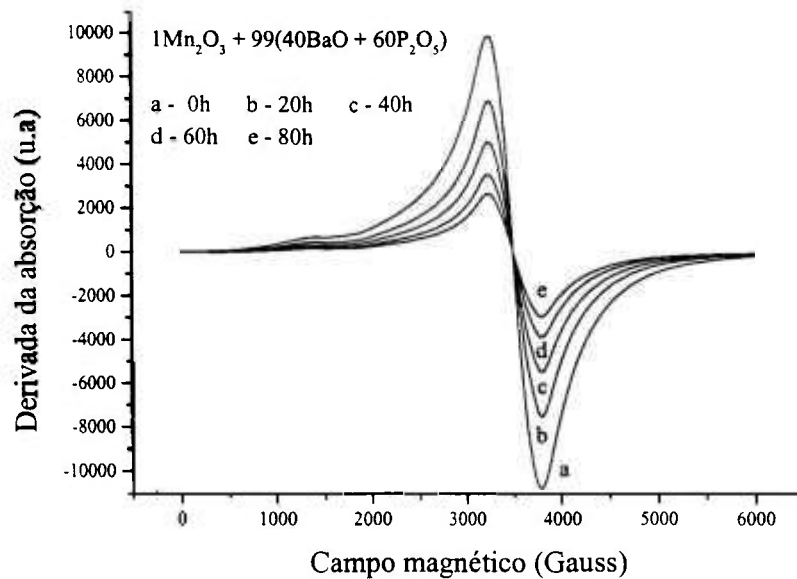


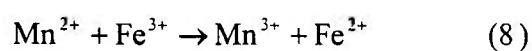
Figura 52 - Espectros de EPR do vidro exposto a radiação no UV.

A tabela 7 mostra o teor de algumas impurezas presentes no vidro $1\text{Mn}_2\text{O}_3 + 99(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$, detectadas por espectroscopia de fluorescência de raios X, as quais podem participar da reação de foto-oxidação do manganês no vidro.

Tabela 7 - Resultados da análise por espectroscopia de fluorescência de raios X do vidro $1\text{Mn}_2\text{O}_3 + 99(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$.

Elemento	ppm
Mn	17900
Fe	2200
Sb	27
Sn	474

As equações 8, 9 e 10 apresentam as possíveis reações de foto-oxidação do manganês reportadas na literatura [96].





A forte ação redutora do hidrogênio liberado durante o processo de fusão deve manter os íons de ferro e manganês no menor estado de valência no vidro. Nessa condição, a probabilidade de ocorrência da reação representada na equação 8 é baixa.

A presença de antimônio e de estanho no vidro (veja a tabela 5) satisfaz às reações representadas pelas equações 9 e 10. Essas reações de foto-oxidação prosseguem até que os íons sejam completamente oxidados. O limitado teor de Sb e do Sn comparado com o do manganês justifica o lento escurecimento da amostra até a saturação que pode ser observada indiretamente na figura 51. O espectro e indica que o processo de solarização saturou em torno de 80 horas de exposição à radiação UV. A reação de foto-oxidação do manganês no vidro $1\text{Mn}_2\text{O}_3 + 99(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ está limitada ao teor de Mn_2O_3 ou dos elementos aceitadores de elétrons (Sb, Sn e Fe).

Para que a qualidade óptica do vidro seja mantida na região do UV não deve apresentem o efeito de solarização. É conhecido que a geração de defeitos por foto-oxidação se torna considerável a partir de irradiação com comprimentos de onda de 320nm e se estende para comprimentos de ondas menores, na região do UV [32]. Na região compreendida de 320nm até comprimentos de onda do espectro visível, o vidro base obtido a partir de matérias primas de menor grau de pureza pode ser viável para aplicações ópticas. Mas, para comprimentos de ondas menores, é necessário evitar o efeito de solarização no vidro. Existem aditivos que suprimem a solarização, como o TiO_2 e o CeO_2 . Porém, apresentam forte absorção deslocando λ_c para comprimentos maiores na região do UV. Outra possibilidade é realizar uma purificação da matéria prima usada para obter o vidro, separando metais com propriedades magnéticas como o ferro, manganês, níquel e o cobalto através de arraste dessas impurezas pela magnetização por zona. Esta técnica esta sendo estudada.

5.6 Modificadores

5.6.1 Elementos modificadores

Os vidros óxidos são utilizados em aplicações ópticas pois em geral apresentam boa transmissão na região espectral do UV, visível e IV. Em grande parte, as propriedades físicas e químicas dos vidros estão diretamente relacionadas às características estruturais, impurezas e defeitos. As propriedades ópticas dos vidros dependem das interações com as ondas eletromagnéticas com o material [36].

A transparência óptica dos vidros na região do ultravioleta é afetada pela presença de impurezas e grupos OH⁻ (defeitos extrínsecos), como também pelas ligações dos átomos de oxigênio [36].

Os espectros de absorção óptica em função do comprimento de onda para vidros fosfatos com diferentes composições obtidos no presente trabalho são apresentados na figura 53.

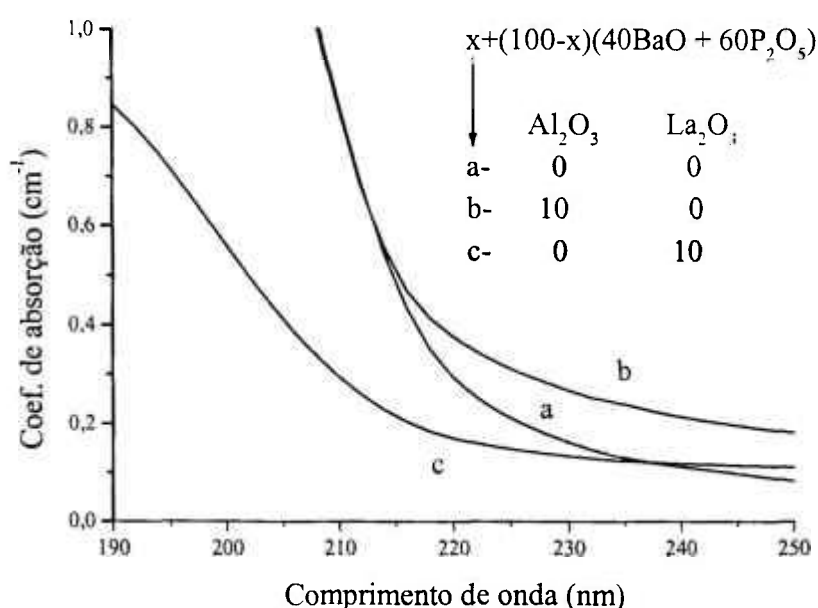


Figura 53 - Espectros de absorção de vidros fosfato com diferentes modificadores.

Os resultados anteriores mostram que a incorporação de Al_2O_3 no vidro atua na redução do número de estrias, como também melhora a transparência óptica na região do UV. Como o estado de valência do lantânio é o mesmo do Al, 3+, fez-se a comparação do efeito destes dois elementos na transmissão óptica do vidro base ($40\text{Ba} + 60\text{P}_2\text{O}_5$).

O vidro fosfato com bário e lantânio apresentou transparência superior em relação ao vidro que contém somente bário, veja a figura 53. Na tabela 8 são mostrados os valores de E_g obtidos a partir da teoria da basicidade óptica. O valor de E_g para o óxido de lantânio é o maior, mas isso não é suficiente para explicar a diferença entre os espectros da figura 53.

Tabela 8 - Energia E_g e λ_c de alguns óxidos obtidos por meio da equação 1.

Óxido	E_g (eV)	λ_c (nm)
BaO	6,98	178,1
Al_2O_3	7,11	174,8
La_2O_3	7,39	168,2

O lantânio possui coordenação octaédrica [97], portanto não deve participar da rede substituindo o fósforo, (coordenação tetraédrica), como ocorre com alumínio (Al^{3+}) [29] e o ferro (Fe^{3+}) [31]. Logo, o número de NBO aumenta com o teor de La_2O_3 no vidro, reduzindo assim o valor de E_g do oxigênio e conseqüentemente também a transparência do vidro na região do UV, mas isso não deve acontecer para 10% mol de teor de La_2O_3 , como mostra o espectro de absorção óptica que está apresentado na figura 53. O lantânio atua como modificador na rede vítrea e deve fazer ligações iônicas com oxigênios pertencentes a duas ou três cadeias fosfáticas como mostra (com duas cadeias) a figura 54. Nota-se que as duas ligações iônicas que o lantânio faz, formam uma cadeia fechada (La-O-P-O-P-O-La) assinalada por um círculo pontilhado. Essa configuração é denominada de quelato [97].

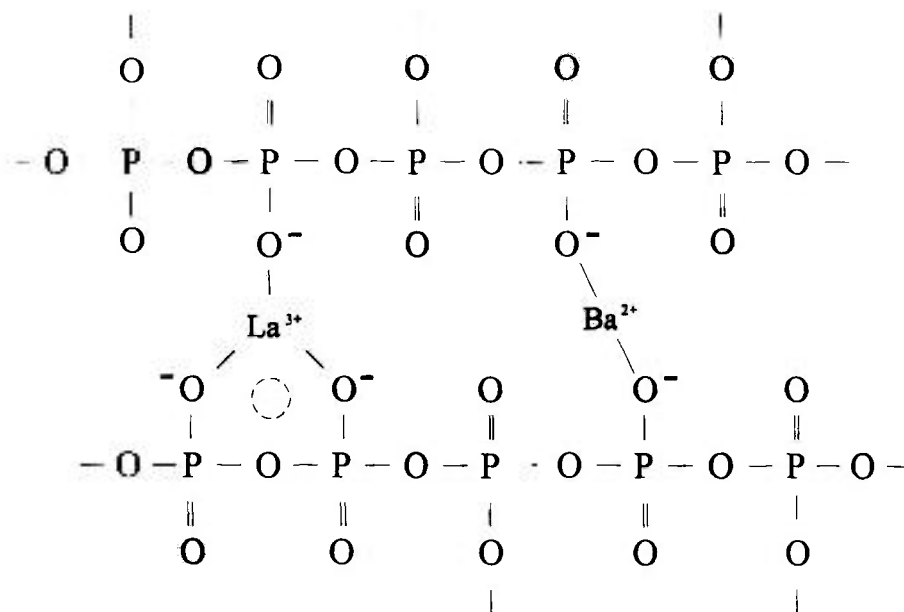


Figura 54 - Modelo simplificado da estrutura vítrea para vidro fosfato com bário e lantânio, com duas cadeias fosfáticas.

Devido ao quelato as ligações iônicas que o lantânio faz são mais fortes em comparação com as do bário [33]. Então, o E_g do íon de oxigênio ligado ao lantânio deve ser maior do que o íon de oxigênio ligado ao bário. No vidro $10\text{La}_2\text{O}_3 + 90(40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ o lantânio deve influenciar os íons de oxigênio ligados ao íon de bário provocando também um aumento no E_g desses íons de oxigênio e em consequência causando um aumento da transparência desse vidro na região do UV em relação ao vidro base ($40\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5$). O mesmo deve acontecer com o vidro fosfato com bário e alumínio, pois o alumínio pode atuar na rede vítrea como modificador e possui o estado de valência $3+$, possibilitando formar ligações entre cadeias fosfáticas, com a presença de quelato (veja a figura 55), mas, a transparência do vidro não foi alterada com a adição de Al_2O_3 como mostra o espectro de absorção óptica na figura 53.

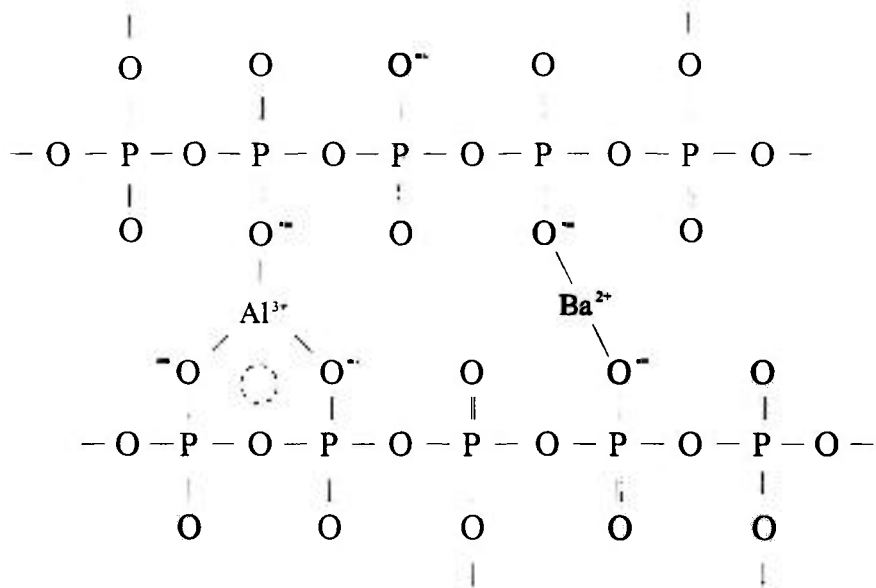


Figura 55 - Modelo simplificado da estrutura vítrea para vidro fosfato com bário e alumínio, atuando como modificador.

Esse comportamento pode ser explicado considerando o efeito de blindagem que ocorre para elementos químicos com o número atômico grande (veja a figura 56).

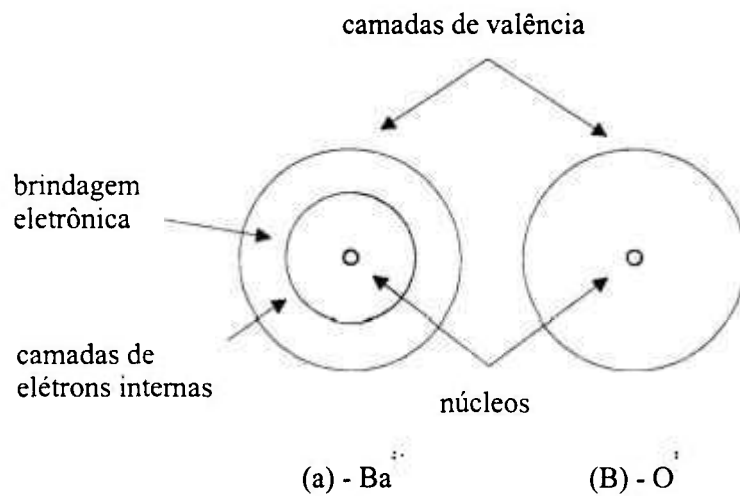


Figura 56 - Modelo do BaO ilustrando o efeito de blindagem no íon de bário, que deve afetar as ligações no óxido.

Os elétrons que estão concentrados próximos ao núcleo do átomo blindam os elétrons da camada de valência. Assim, esses elétrons estão fracamente ligados ao núcleo. Supõe-se que tal efeito deve contribuir nas ligações de formação dos óxidos de bário e lantânio e que pode resultar num aumento do valor de E_g do oxigênio. Como o bário e o lantânio possuem números atômicos próximos, o efeito de blindagem no E_g do oxigênio deve ser semelhante em ambos os casos, mas para o alumínio, se ocorrer o efeito de blindagem, este será menos intenso do que no lantânio. Assim, se esse efeito influencia o valor de E_g , pode-se explicar a diferença de transparência óptica entre o vidro fosfato que contém bário e alumínio e o vidro fosfato que contém bário e lantânio.

5.6.2 Variação do teor dos modificadores

A adição de alumina influencia várias propriedades dos vidros, algumas com vantagens. Por exemplo, a adição de alumina melhora a estabilidade química, aumenta a resistência mecânica e o índice de refração, diminui o coeficiente de dilatação térmica e conseqüentemente proporciona maior resistência ao choque térmico [17] e contribui para a homogeneização do líquido durante a fusão, reduzindo o número de estrias. Vidros contendo alumina também apresentam uma excelente transparência óptica na região do UV.

Vidros com teores de alumina acima de 22% são instáveis e apresentam alta tendência à cristalização. Duas composições de vidro fosfato com bário e alumina foram analisadas. Vidros contendo 10 e 20% em mol de teor de alumina foram obtidos a 1300°C, homogeneizados por 30 minutos em condição redutora (H_2 liberado durante o processo de fusão). Os espectros de absorção óptica são apresentados na figura 57 e nota-se que a absorção óptica diminui com o aumento do teor de alumina no vidro. De acordo com a literatura [28], a partir de um determinado teor de Al_2O_3 , o íon Al^{3+} passa a substituir íons de fósforo na rede vítrea, reduzindo a presença de oxigênios não ponte (NBO) presentes no vidro que contém bário ou outros metais alcalinos [79], causando desse modo o aumento da transparência óptica do vidro na região do UV, como observado na figura 57.

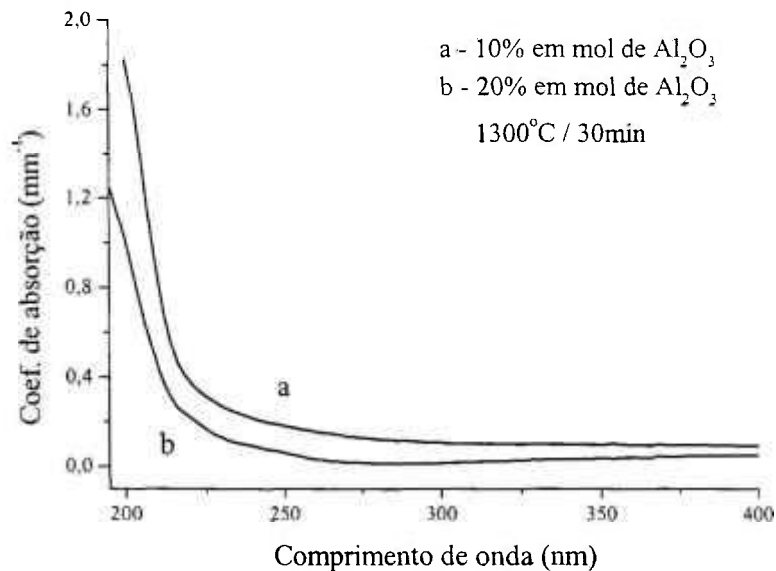


Figura 57 - Espectros de absorção óptica de vidros fosfatos com 10% e 20% mol de Al_2O_3 , obtidos após a 1300°C / 30 min.

A figura 58 apresenta os espectros de absorção óptica de vidros obtidos após a fusão a 1300°C/ 80min, o que garante uma condição oxidante. Nota-se que a transparência deslocou-se para comprimentos de onda maiores na região do UV. Observa-se também que o intervalo em comprimento de onda entre os espectros de absorção óptica do vidro com 20% e com 10% em mol de Al_2O_3 , não é tão estreito como nos espectros da figura 57. Este fato pode ser explicado considerando que houve maior retenção de hidrogênio (produzido durante a fusão) no vidro com maior teor de alumina. O H_2 tem ação redutora nas impurezas metálicas presentes. A absorção óptica é menor no vidro quando impurezas metálicas presentes estão em estado de menor valência. A velocidade de liberação dos gases formados durante o processo de fusão depende da viscosidade e da tensão superficial no líquido. Como a alumina aumenta o valor de ambas, o vidro com maior teor de Al_2O_3 retém uma quantidade maior de H_2 e portanto a absorção óptica nesse vidro é menor.

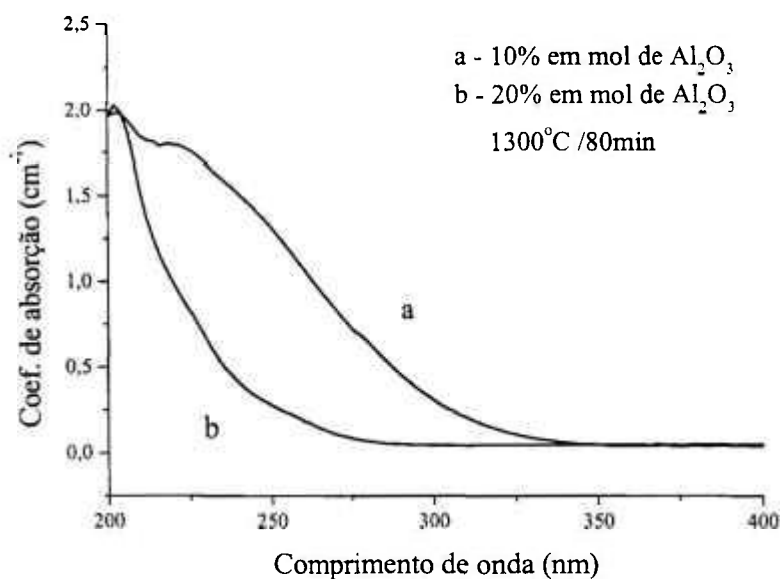


Figura 58 - Espectros de absorção óptica de vidros fosfatos com 10% e 20% mol de Al_2O_3 , obtidos após fusão a 1300°C / 80min

Observa-se na figura 59 que um íon Al^{3+} ocupa uma posição na rede como formador, constituindo um tetraedro (AlO_4). Um cátion alcalino (Ba^{2+}) se localiza próximo ao grupo (AlO_4) para o balanceamento local de cargas elétricas [31,98], veja a figura 9 na pg.12. A outra ligação do bário também deve participar do equilíbrio do número de cargas com outro grupo AlO_4 vizinho.

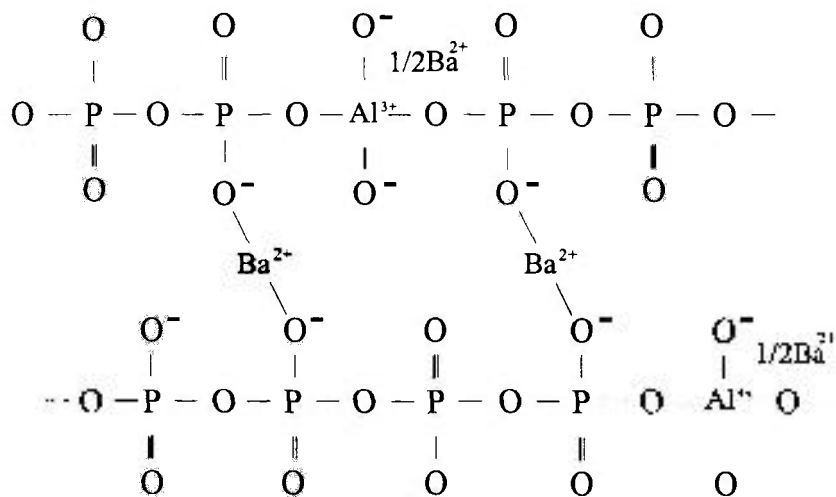


Figura 59 - Modelo simplificado da estrutura vítrea para vidro fosfato com bário e alumínio atuando como formador.

Para ocorrer essa troca de íons, considera-se que sob certas condições o Al^{3+} muda o seu número de coordenação seis (modificador) para quatro (formador), sob a ação de um metal alcalino ou alcalino terroso, neste caso o bário [99]. Portanto, o Al_2O_3 é classificado de intermediário pois pode atuar como modificador e formador de vidros. Esse mecanismo permite a incorporação de teores relativamente elevados de Al_2O_3 no vidro, restringido ao limite de cristalização.

A sílica fundida, que apresenta comprimento de onda de corte (λ_c) igual a 150nm, é o óxido conhecido com maior janela óptica na região do UV seguida da alumina $\lambda_c = 171\text{nm}$ [30]. Por outro lado a alumina apresenta um λ_c menor que o do P_2O_5 , portanto, a substituição do P^{5+} por Al^{3+} na rede vítrea acarretar a diminuição da absorção óptica no UV, como mostram os espectros nas figuras 57 e 58. Vidros fosfatos com tetraedros de alumínio são denominados vidros aluminofosfatos.

O $\lambda_c = 168,2\text{nm}$ do óxido de lantânio calculado a partir da teoria da basicidade óptica, é menor comparado ao do Al_2O_3 ($\lambda_c = 174,8\text{nm}$). Baseado nessa teoria, pode-se

afirmar que o vidro que contém lantânio deve apresentar uma janela óptica mais ampla para a região do UV do que o vidro que contém alumina (a qual substitui o La com o mesmo teor). Compare as figuras 57, 58 com as figuras 60 e 61. Comparando os espectros de absorção óptica apresentados na figura 60, observa-se claramente que o vidro com 10% de La_2O_3 absorve menos que o vidro com 20% de La_2O_3 . Como as ligações que o lantânio faz na rede vítrea são NBO, isto indica que a partir de um certo valor de teor de lantânio compreendido entre 10% e 20%, os NBO tem uma participação maior na alteração das propriedades ópticas do vidro do que os quelatos. Como os NBO's reduzem a janela óptica na região do UV, o aumento do teor de lantânio na rede vítrea acarreta uma diminuição na largura da janela no extremo do UV desse vidro.

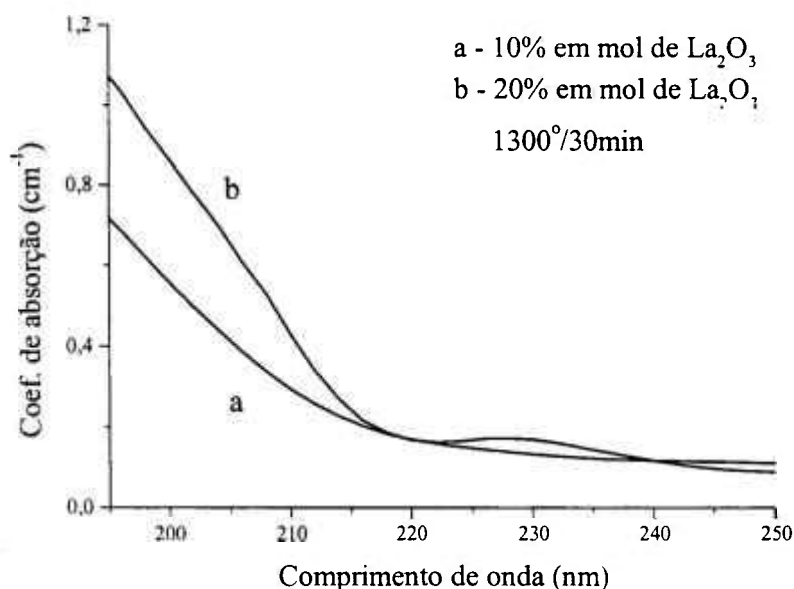


Figura 60 - Espectros de absorção óptica de vidros fosfatos com 10% e 20% em mol de La_2O_3 , obtidos à 1300°C / 30min

Os vidros, cujos espectros de absorção óptica são apresentados na figura 61, foram obtidos após 80 minutos de homogeneização a 1300°C. Devido a condição oxidante, os espectros deslocaram-se para comprimentos de ondas maiores (o mesmo efeito foi observado no caso do alumínio, fig. 58). O deslocamento relativo dos espectros a e b da figura 60 comparado com o da figura 61 não foi tão pronunciado como o observado para os

vidros fosfatos com alumínio; isso indica que esses íons ligam-se a estrutura vítrea diferentemente nos vidros obtidos em condição oxidante.

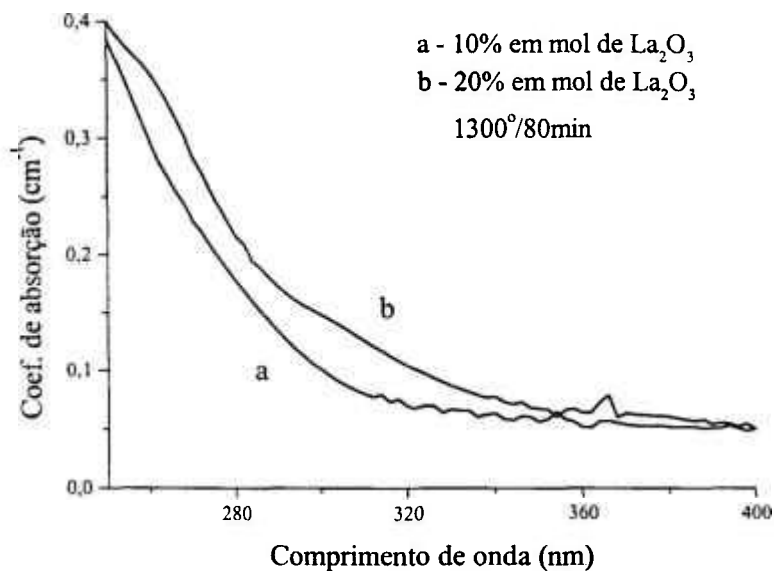


Figura 61 - Espectros de absorção óptica de vidros fosfatos com 10% e 20% em mol de La₂O₃, obtidos após fusão a 1300°C / 80min.

A baixa tensão superficial do La₂O₃ (em comparação com Al₂O₃), não contribui tanto como o Al₂O₃ na retenção de bolhas de hidrogênio durante a etapa de homogeneização do processo de fusão

5.7 Dispersão coloidal

O vidro base quando obtido a partir da fusão de precursores a 1300°C e resfriado assim que atingir essa temperatura, apresenta uma coloração diferenciada se submetido a um tratamento térmico posterior. O vidro base sem tratamento térmico (denominado neste trabalho PBa1) é incolor. Quando submetido a um tratamento térmico a 520°C durante 2h em ar (denominado PBa2) fica alaranjado.

A figura 62 apresenta os espectros de absorção óptica (normalizados pela espessura) do vidro PBa1 e do vidro PBa2. Esses espectros de absorção óptica indicam que as partículas coloidais de fósforo espalham e absorvem luz para comprimentos de onda menores de 500nm. Este resultado é semelhante aos espectros obtidos para os vidros rubi de cobre e de fósforo que apresentam uma banda de absorção óptica que se inicia em 560 nm [100].

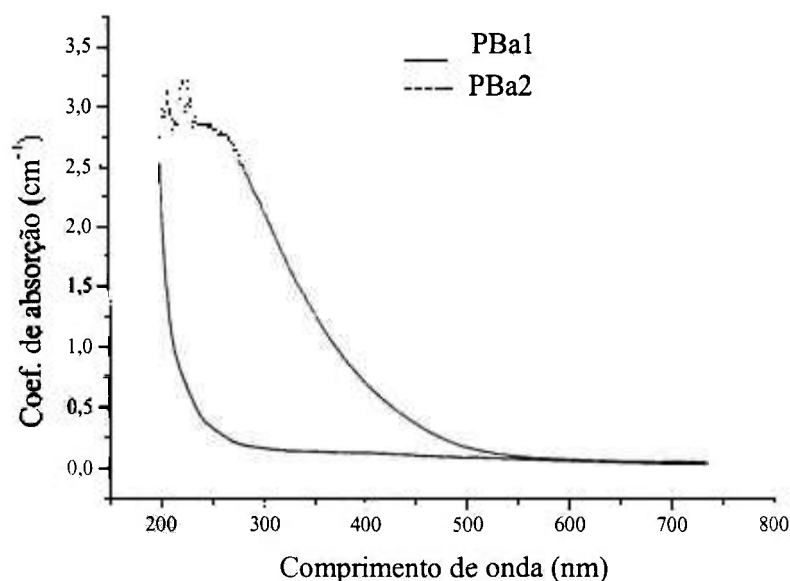
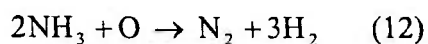
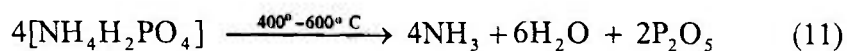


Figura 62 - Espectros de absorção óptica dos vidros base sem e com tratamento térmico a 520°C/2h.

Para a obtenção de vidros fosfatos geralmente utiliza-se compostos à base de amônia, como é o caso do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ao invés de P_2O_5 , pois esse composto é muito higroscópico e a taxa de volatilização é maior. Na decomposição térmica do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ forma-se P_2O_5 , amônia e água (eq. 12) [101,102]. Com o aumento da temperatura, a amônia

se decompõe liberando moléculas de hidrogênio (eq. 12) [103] que promoverão a redução de átomos de fósforo para a sua forma elementar. Partículas coloidais são formadas a partir do agrupamento desses átomos.



Para demonstrar a ocorrência dessas reações, coletou-se uma amostra dos gases liberados durante a preparação do vidro base. A amostra foi analisada através de cromatografia gasosa, que utilizou argônio analítico como gás de arraste. Os dois espectros que foram obtidos são apresentados na figura 63. O espectro de maior intensidade foi obtido assim que a temperatura atingiu 1300°C e o de menor intensidade foi obtido após manter o líquido nesta temperatura durante 30 min. Em ambos casos determinou-se a liberação de nitrogênio e hidrogênio. A concentração de H₂ variou de 2% a 0,4% respectivamente. Utilizou-se um padrão de H₂ ultrapuro para a calibração.

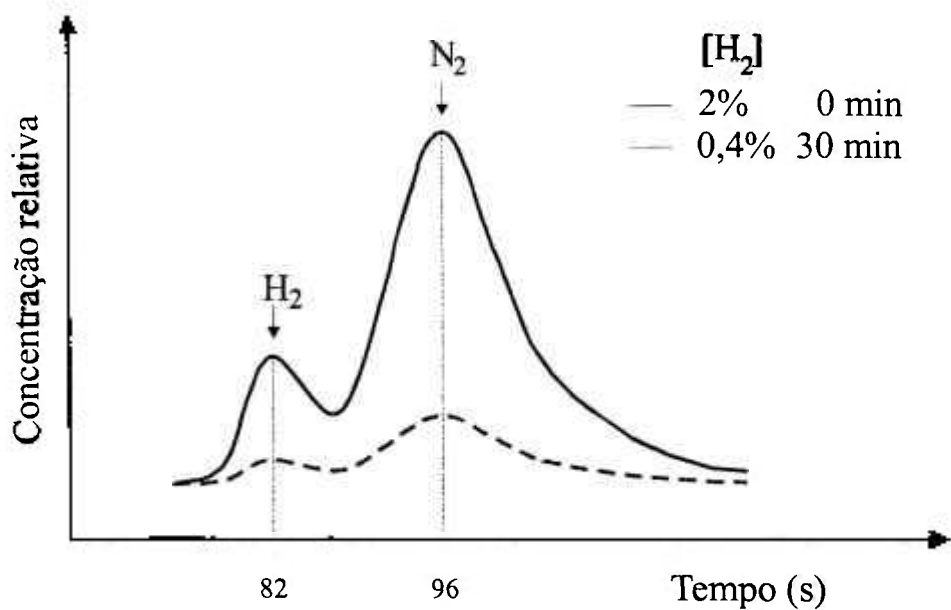
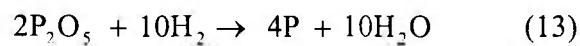


Figura 63 - Espectro de cromatografia gasosa do vidro base. Determinou-se que a 1300°C (durante a fusão) a concentração do hidrogênio ([H₂]) é 2% e a 30 minutos na mesma temperatura [H₂] = 0,4%.

Com a comprovação da liberação de H₂ demonstra-se a possibilidade de redução do P₂O₅, formador do vidro fosfato, em fósforo elementar, através da equação 14.



Os átomos de fósforo no estado elementar estão distribuídos na estrutura do vidro. Durante o tratamento térmico numa temperatura próxima da T_g, ocorre um aumento vibracional dos átomos e uma mobilização, conduzindo à formação de colóides que ficam dispersos na rede vítrea ou, formam uma dispersão coloidal, como no modelo simplificado da figura 64.

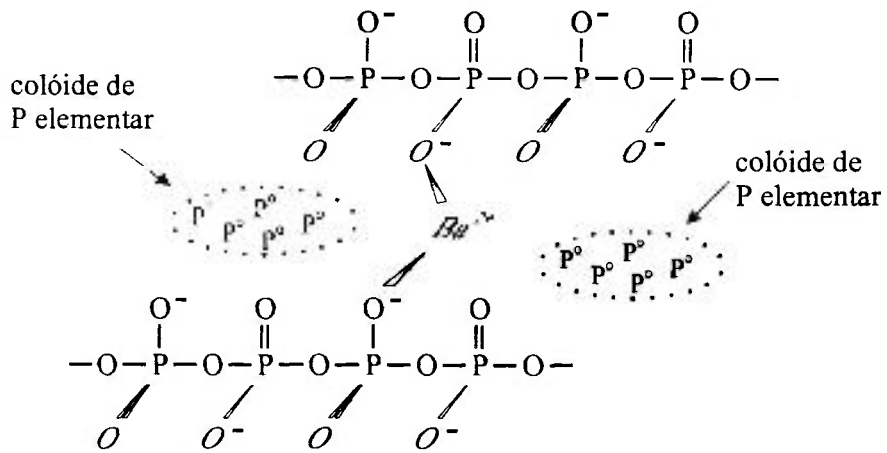


Figura 64 - Modelo de estrutura simplificada do vidro base que apresenta dispersão coloidal.

Espectros de difratometria de raios X (figura 65) das amostras sem (PBa1) e com (PBa2) tratamento térmico a $520^{\circ}C/2h$, não apresentam evidências de formação de fases cristalinas no vidro. Porém, observa-se, comparando-se, a intensidade dos halos entre os dois difratogramas, uma tendência maior de ordenamento na estrutura do vidro após tratamento térmico. Provavelmente os colóides de fósforo formados têm um caráter predominantemente amorfo, logo, não são detectados por essa técnica. Portanto, o uso da técnica de SAXS (acrônimo inglês para Small Angle X-ray Spectroscopy) é a mais adequada para este propósito.

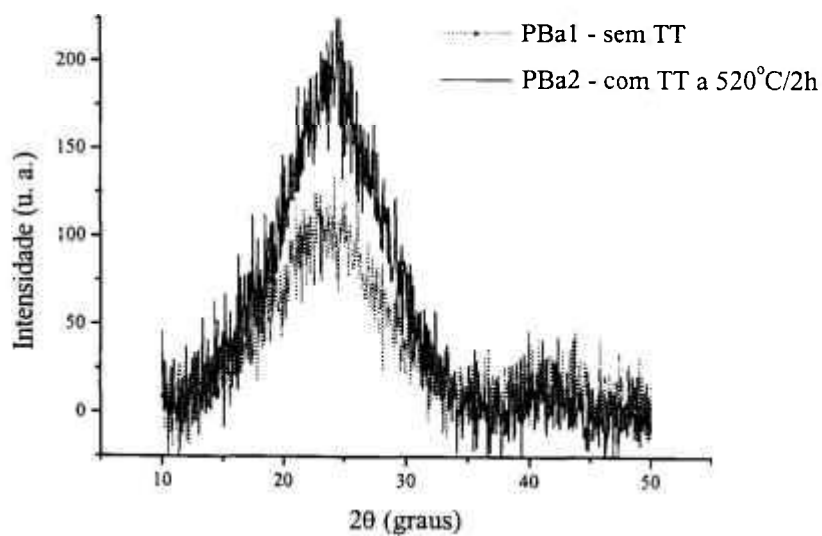


Figura 65 - Difratoformas de raios X do vidro base sem formação de colóides (PBa1) e com colóides (PBa2).

A figura 66 apresenta os espectros de espalhamento de raios X de baixo ângulo para o vidro base.

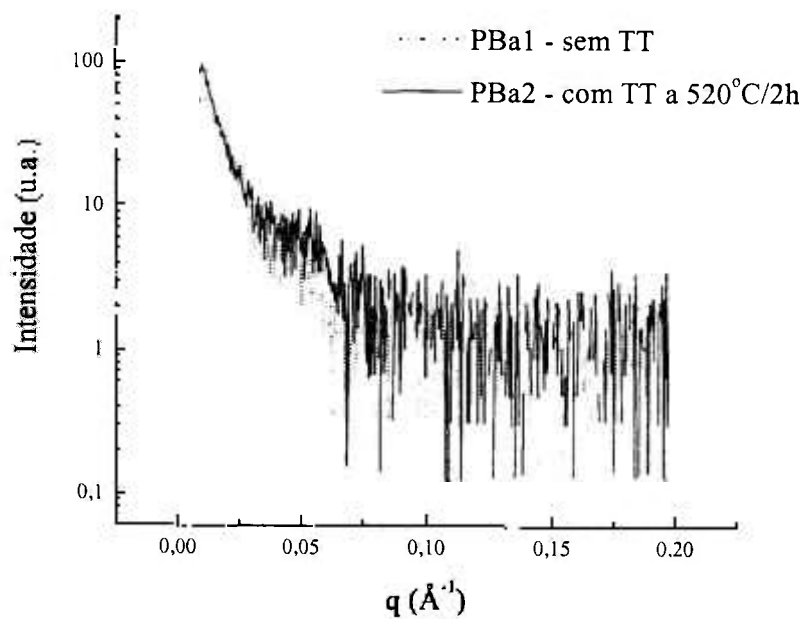


Figura 66- Espectros SAXS do vidro base sem e com formação de colóides.

A partir dos espectros SAXS é possível calcular a probabilidade da presença de partículas em função do tamanho, assumindo um formato esférico. As curvas de probabilidades do vidro PBa apresentadas na figura 67 foram calculadas por um software para os vidros com e sem tratamento térmico a 520°C.

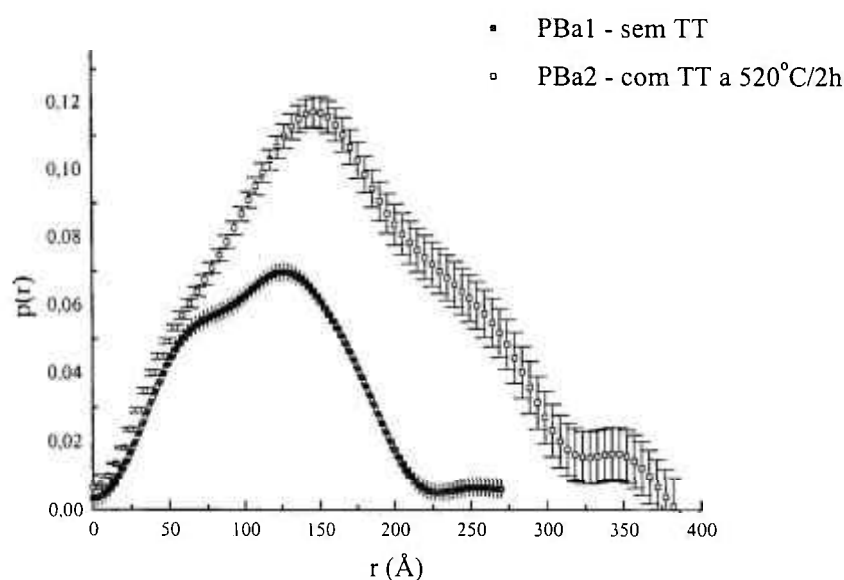


Figura 67 - Espectros da probabilidade da ocorrência de colóides esféricos com raio r .

Nota-se que para o vidro sem tratamento térmico, as maiores partículas possíveis estão na faixa de 250Å, ao passo que após o tratamento esta faixa foi estendida para 370 a 380Å. Isto é uma clara indicação que colóides constituídos de átomos de fósforo elementar ocorrem nessas condições na matriz vítrea. Este resultado está também de acordo com o observado para o vidro rubi de fósforo e cobre [100], onde a presença de gotículas de imiscibilidade não é suficiente para causar a coloração nos vidros, mas o aumento do tamanho destes aglomerados produz uma coloração vermelho-alaranjada nesses vidros. No presente trabalho observa-se que o aumento da faixa de tamanho dos colóides também conduz à coloração dos vidros. Na temperatura de 520° C (tratamento térmico), o grau de mobilidade dos átomos P é maior do que a 440° C (recozimento). Logo, no vidro PBa os

tamanhos dos colóides são maiores. Aproximando-se novamente o formato das partículas coloidais como esferas duras, isto é, supondo-se que os núcleos são esféricos e existe uma distribuição dos mesmos na matriz e utilizando-se os resultados de SAXS, pode-se estimar a função densidade de tamanhos radiais das partículas coloidais presentes no vidro PBa, apresentada na figura 68.

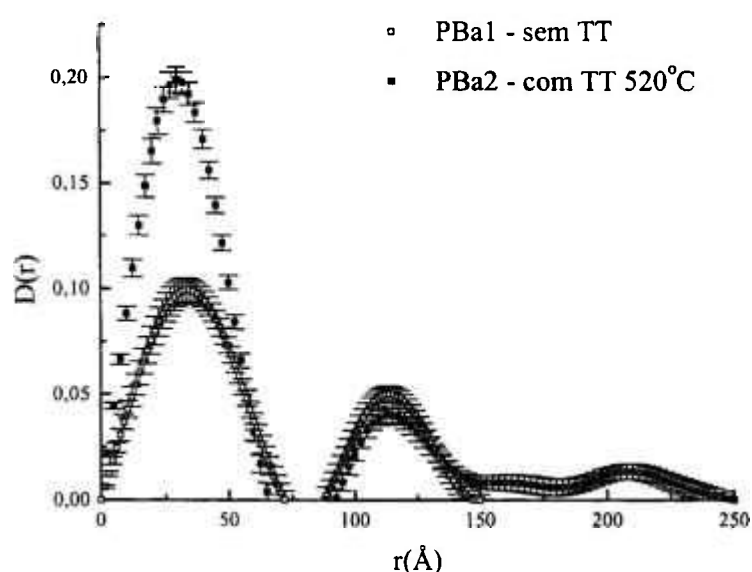


Figura 68 - Curvas de distribuição de tamanhos de partículas coloidais em função do raio r .

Na figura 68 observam-se picos de distribuição de tamanho dos colóides pequenos com raios entre 25-30Å (primeiro pico) e de 110Å (segundo pico). No caso da amostra com tratamento térmico nota-se algumas partículas coloidais com dimensões maiores, como também um terceiro pico menos acentuado em torno de 210Å.

As partículas coloidais funcionam como centros espalhadores de luz nos vidros. Essa característica não é conveniente para materiais que serão utilizados em dispositivos ópticos. Como a radiação espalhada no vidro tem o comprimento de onda proporcional ao tamanho das partículas, pode-se determinar o comprimento de onda λ da radiação espalhada pelas partículas maiores determinados por SAXS. O tamanho de 250Å

corresponde ao valor aproximado do comprimento de onda espalhado. Logo, ocorrerá absorção e espalhamento para radiações com valores de λ menores ou próximos a 250 Å.

O vidro base que apresenta dispersão coloidal pode apresentar cristalização quando mantido por longo tempo na forma de pó, veja o apêndice.

5.8 Espectro de Emissão

Amostras do vidro base dopadas com neodímio foram submetidas a testes de emissão fluorescente na região do UV, veja a tabela 9.

Tabela 9 – Composição dos vidros elaborados para o estudo de emissão óptica.

Vidro	Vidro (% mol)	Mn ₂ O ₃ (% mol)	Nd ₂ O ₃ (% mol)
PBNd1	40BaO + 60P ₂ O ₅	0,2	3,0
PBNd2	40BaO + 60P ₂ O ₅	-	4,0

Os espectros de absorção óptica normalizados pela espessura dos vidros fosfatos PBNd-1 e PBNd-2 são apresentados nas figuras 69 e 70. Nota-se a presença das bandas de absorção óptica característica do neodímio.

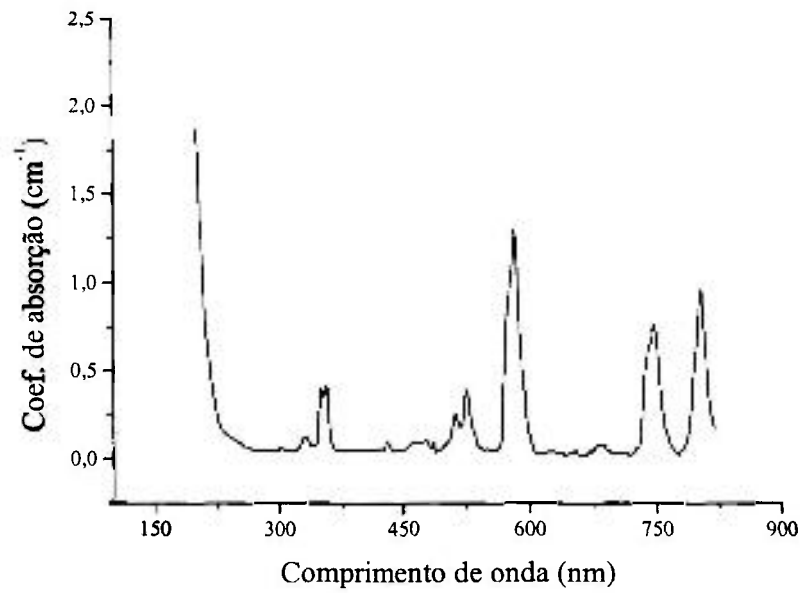


Figura 69 - Espectro de absorção óptica do vidro PBNd-1.

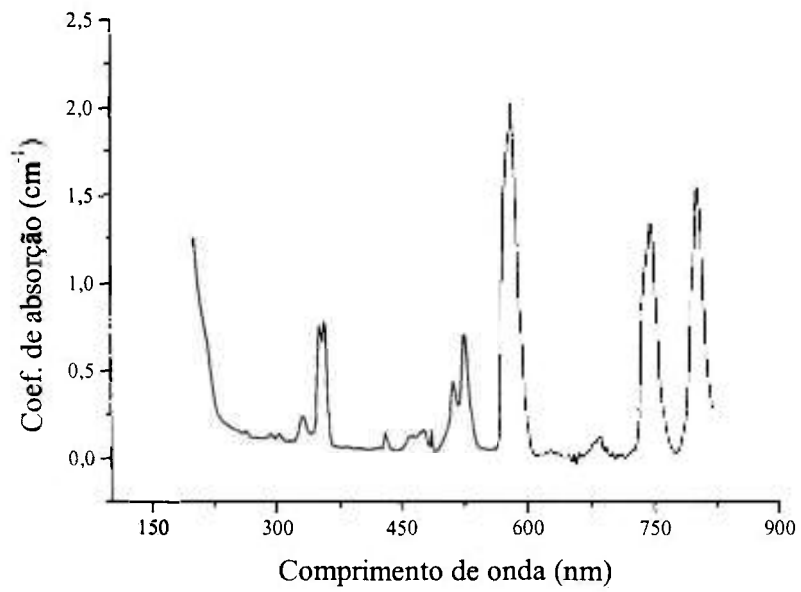


Figura 70 - Espectro de absorção óptica do vidro PBNd-2.

Foram realizadas medidas de emissão na região do UV em vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} , em teores de 3,0 e 4,0 % em mol., mas não foi possível medir emissão UV proveniente do fundo da configuração $4f^25d$ (181nm), pois neste nível existe uma sobreposição forte com a absorção fundamental desta matriz, produzindo relaxação cruzada de luminescência do Nd^{3+} ou seja, a excitação é transferida para rede.

As amostras foram excitadas por feixe de luz de 526nm e, por conversão ascendente, ocorreu emissão de UV em 263nm. As emissões foram medidas nestes vidros (veja as figuras 71 e 72), onde mostram picos de baixa intensidade, com tempo de vida de 340 μs .

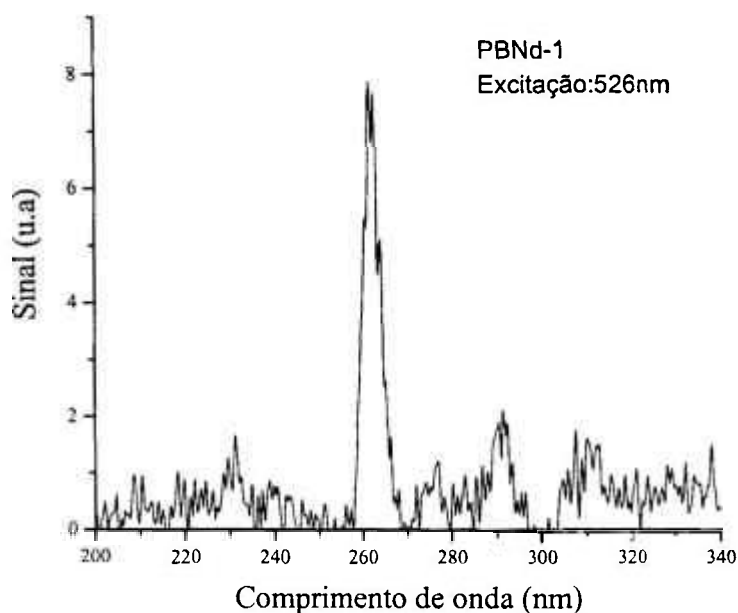


Figura 71 - Espectro de emissão do vidro PBNd-1 na região do ultravioleta.

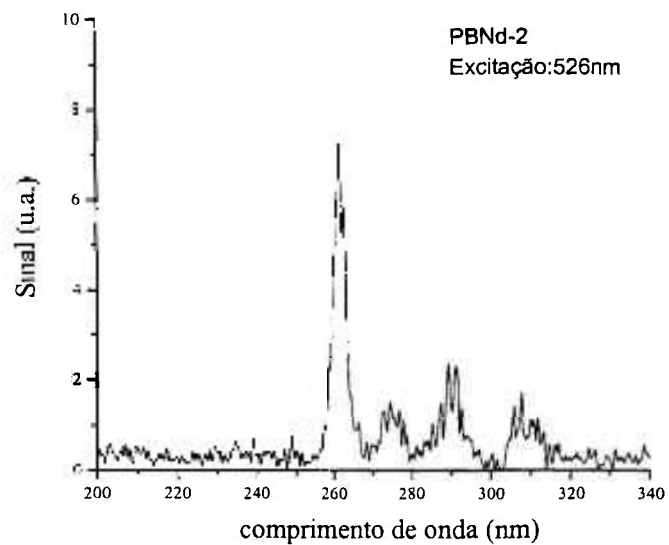


Figura 72- Espectro de emissão do vidro PBNd-2 na região do ultravioleta.

Visualmente são observadas estrias nas amostras o que indica heterogeneidade composicional do vidro. Os teores de bário e de fósforo variam e em consequência, o campo cristalino é diferente para cada íon de neodímio. Devido ao forte espalhamento da luz causado pelas estrias, caracterizadas por variações no índice de refração do vidro, a intensidade do sinal da emissão que chega no detector é muito baixa (veja a figura 73).

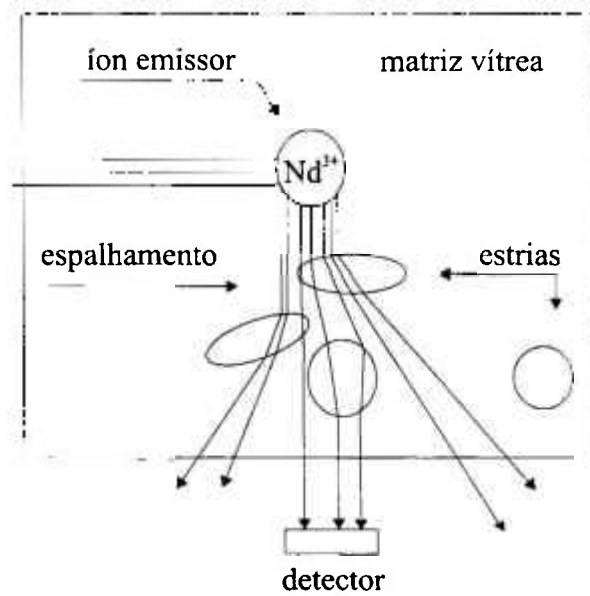


Figura 73 – Ilustração do espalhamento de luz no vidro quando há presença de estrias.

A homogeneização do vidro para aplicação óptica é necessária, portanto as estrias devem ser reduzidas ao máximo.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais apresentados no presente trabalho e nas teorias e hipóteses assumidas pode-se concluir que:

- Os modificadores alcalinos terrosos atuam de forma diferenciada no vidro base. A adição de MgO aumenta a resistência ao choque térmico e a presença de BaO melhora a durabilidade química. O vidro $5\text{MgO} + 35\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5$ em %mol é mais estável do que o vidro base.
- A adição de alumina torna o vidro base mais homogêneo, reduzindo o número de estrias; teores na faixa de 14,8-15,2 %mol apresentam os melhores resultados.
- Radicais OH^\cdot absorvem luz de comprimentos de onda próximos de 200nm. O vidro base contém em sua estrutura esses radicais que, em consequência, contribuem na absorção óptica a partir desse comprimento de onda, se estendendo para o ultravioleta no vácuo.
- O H_2 liberado durante o processo de fusão reduz o estado de valência das impurezas metálicas estendendo a janela óptica do vidro base até próximo de 200nm.
- Defeitos gerados por radiação UV em íons de manganês presentes no vidro base como impureza, apresentam absorção óptica causando o deslocamento do λ_c para comprimentos de ondas maiores na região do UV.
- O valor de λ_c é alterado significativamente com a adição de alumina ou de óxido de lantânio no vidro base. O λ_c do vidro base com 10% de La_2O_3 é menor em comparação ao valor apresentado pelo vidro base com o mesmo teor de Al_2O_3 . Este fato é atribuído ao efeito da blindagem eletrônica do lantânio. Para o teor de 20% em mol, o λ_c é reduzido quando alumina é adicionada e aumentado, quando

lantânia é adicionada. Esse resultado é atribuído a formação de um número maior de oxigênio não ponte (NBO) no vidro base.

- Partículas coloidais, que atuam intensamente como centros de absorção e espalhamento de luz, deslocando o λ_c do UV para a região do visível, e causando uma coloração no vidro, podem ser formadas quando o vidro base é obtido a partir de determinados processos de fusão e tratamentos térmicos.
- As medidas de emissão de radiação UV mostraram que há defeitos no vidro base que limitam o uso como matriz hospedeira de íon emissores lasers, mas que estes defeitos podem ser reduzidos ou eliminados.

Baseando-se nesses resultados, conclui-se que o vidro $15\text{Al}_2\text{O}_3 + 85(5\text{MgO} + 35\text{BaO} + 60\text{P}_2\text{O}_5)$ apresenta um número menor de estrias, maior resistência ao choque térmico e melhor durabilidade química em relação ao vidro base. Propõem-se, como trabalho futuro, desenvolver este vidro buscando reduzir as limitações apresentadas pelo vidro base em relação às possíveis aplicações ópticas na região do UV.

Apêndice - Cristalização induzida por colóides

O vidro base apresenta formação de partículas coloidais decorrentes do processo de preparação.

O comportamento dos colóides foi investigado após um ano de armazenamento dos vidros na forma de pó, obtidos em diferentes condições de acordo com a tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do processo de preparação dos vidros e coloração observada.

Vidro	TH (min)	TT (°C)	Coloração	Tipo de atmosfera durante a fusão
vPB1	80	520	incolor	oxidante
vPB2	0	520	vermelho-alaranjado	redutora
vPB3	0	sem	incolor	redutora
vPB4	30	520	incolor	redutora
vPB5	30	sem	incolor	redutora

TH - tempo de homogeneização a 1300°C.

TT – temperatura do tratamento térmico durante uma hora.

O vidro vPB1 foi obtido em condições oxidante, na qual não ocorre a redução dos P^{5+} para P^0 . Portanto, esse vidro não apresenta a formação de colóides durante o tratamento térmico subsequente a 520°C/1h (tab. 9). A figura 74 apresenta o difratograma de raios X do vidro vPB1 após o armazenado em ar, por 1 ano na forma de pó.

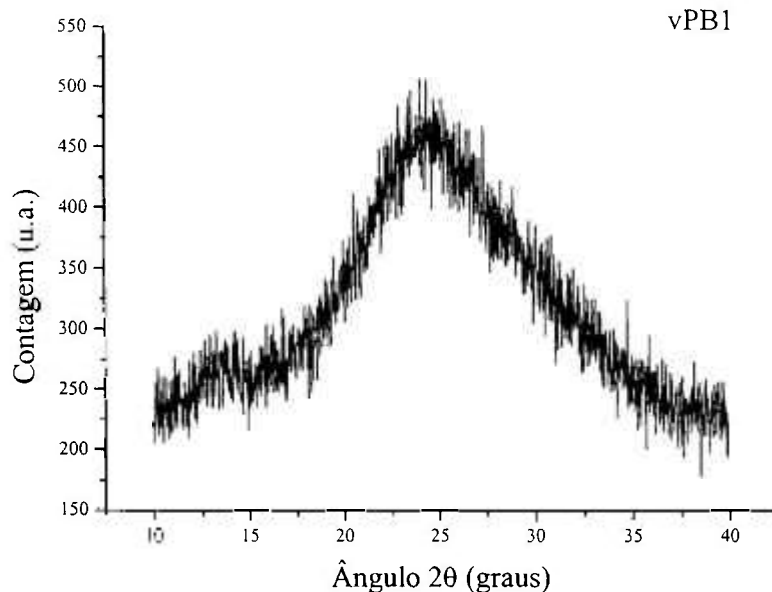


Figura 74 – Difratoograma de raios X do vidro vPB1 após de 1 ano armazenado em ar.

Nota-se na figura 74 que não há evidência de picos que correspondam a fases cristalinas nesse vidro que não contém colóides.

O vidro vPB2 apresentou coloração vermelho-alaranjada após o recozimento a 520°C/1h. Formações coloidais de átomos de fósforo elementar ocorrem no vidro quando aquecido próximo da T_g , que tem as propriedades de espalhar e absorver a luz. A figura 75 mostra os espectros de absorção óptica do vidro antes (vPB3) e após o tratamento térmico (vPB2).

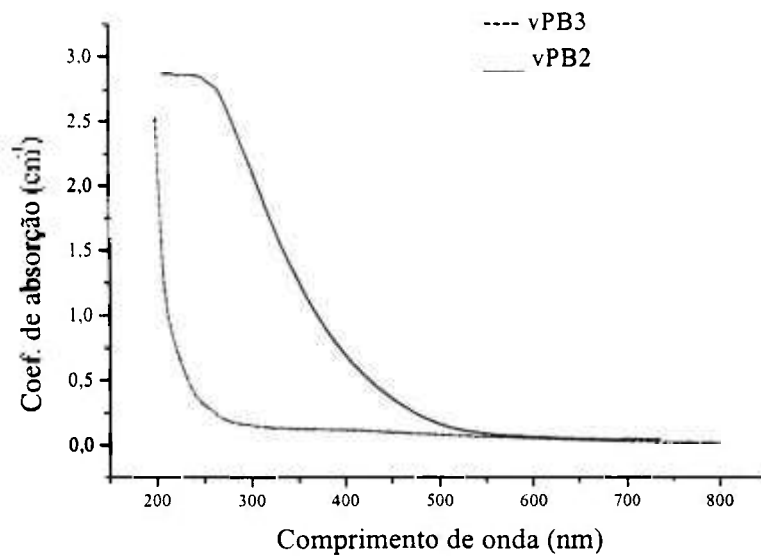


Figura 75 - Espectro de absorção do vidros vPB3 (incolor) e vPB2 (colorido).

A figura 76 apresenta um difratograma de raios X do vidro vPB2 após ser obtido. Não há evidencia da presença de cristalização nesse vidro. O mesmo resultado se estende aos vidros vPB3, vPB4 e vPB5.

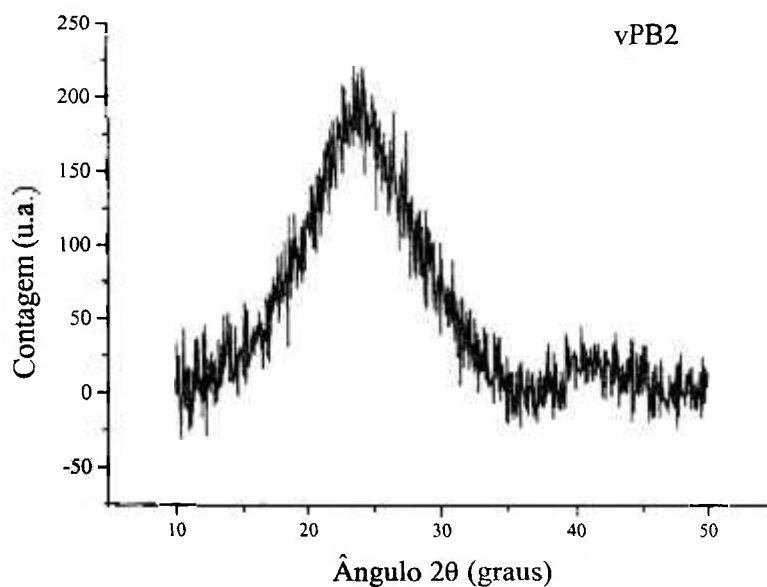


Figura 76 – Difratoograma de raios X do vidro vPB2.

Amostras na forma de pó dos vidros vPB2, vPB3, vPB4 e vPB5 que foram armazenadas durante 1 ano para verificar o comportamento dos colóides presentes na estrutura vítrea. Decorrido esse período, as amostras foram novamente analisadas pela técnica de DRX. As figuras 77, 78, 79 e 80 apresentam os difratogramas de raios X dos vidros vPB2, vPB3, vPB4 e vPB5, respectivamente e difratograma de raios do fósforo vermelho para comparação. O fósforo vermelho é uma das duas formas alotrópicas do fósforo que ocorre em condições normais. A outra forma é o fósforo branco que é menos estável [103].

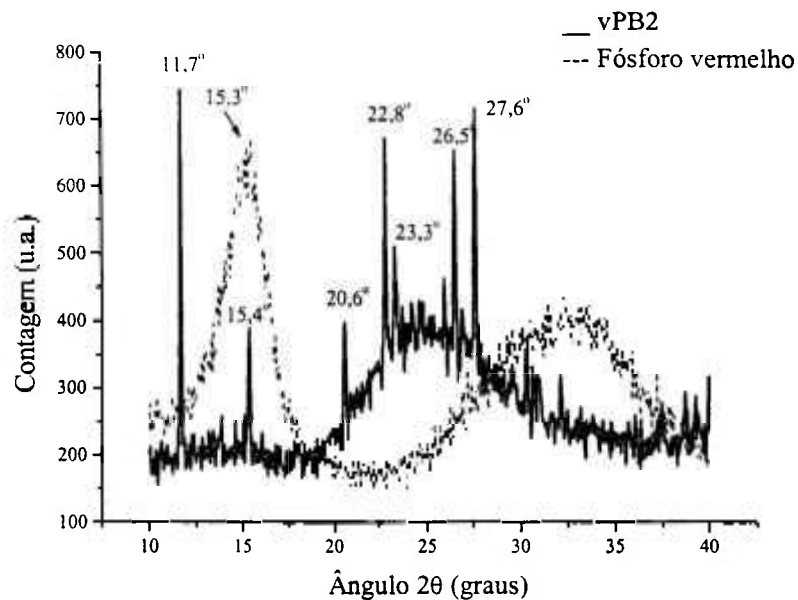


Figura 77 – Difratoograma de raios X do vidro vPB2 e do fósforo vermelho.

Comparando os difratogramas das figuras 74 e 77, observa-se que o vidro vPB1 após o armazenamento não apresenta picos de cristalização, mas o vidro vPB2, apresenta vários picos relacionados às fases cristalinas. A principal diferença entre esses vidros é a presença de colóides no vidro vPB2. Baseado nesse resultado, pode-se dizer que os colóides induziram cristalização durante o período de 1ano. O mesmo deve ter ocorrido para os vidros vPP3, vPB4 e vPB5, pois estes vidros também apresentam indícios de presença de fases cristalinas.

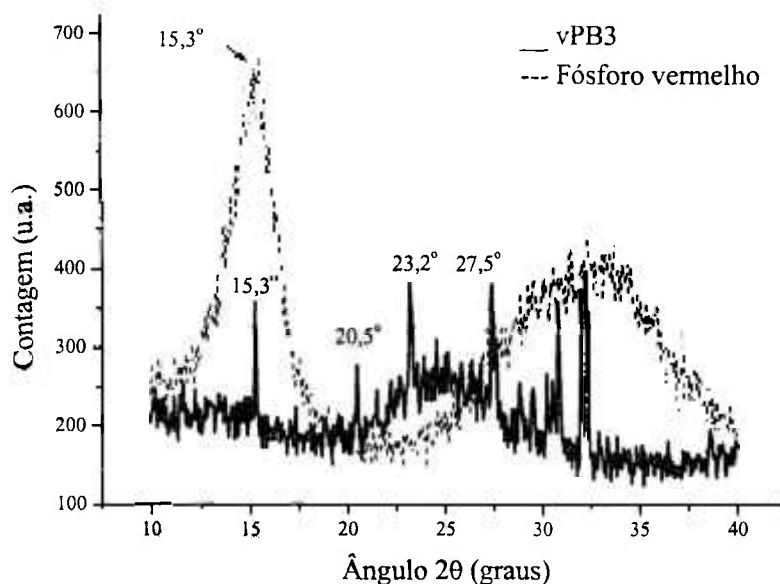


Figura 78 – Difratoograma de raios X do vidro vPB3 e do fósforo vermelho.

Comparando as figuras 77 e 78, observa-se picos na mesma posição angular, mas com intensidades diferentes. O vidro vPB3 foi obtido em condições redutoras (resfriados logo após atingir 1300°C) e apresenta coloração quando aquecido próximo da Tg (vPB2) o que indica a presença de átomos de fósforo no estado elementar [104,105]. Em consequência, alterou-se a ‘história térmica’ dos vidros e diferenças foram notadas durante o armazenamento por 1 ano. Nota-se uma variação na intensidade dos picos relacionados com as fases cristalinas. Os colóides aumentam de tamanho com o tratamento térmico [105].

O vidro vPB4 foi submetido a um tratamento térmico que não alterou o seu aspecto incolor (veja tab. 8), demonstrando ter um número menor de átomos de fósforo reduzidos ao estado elementar do que os vidros vPB2 e vPB3 e conseqüentemente, um número reduzido de colóides de fósforo que podem induzir a cristalização. O resultado pode ser visto na figura 79, onde são observados poucos picos e de menor intensidade em comparação aos dos vidros anteriores.

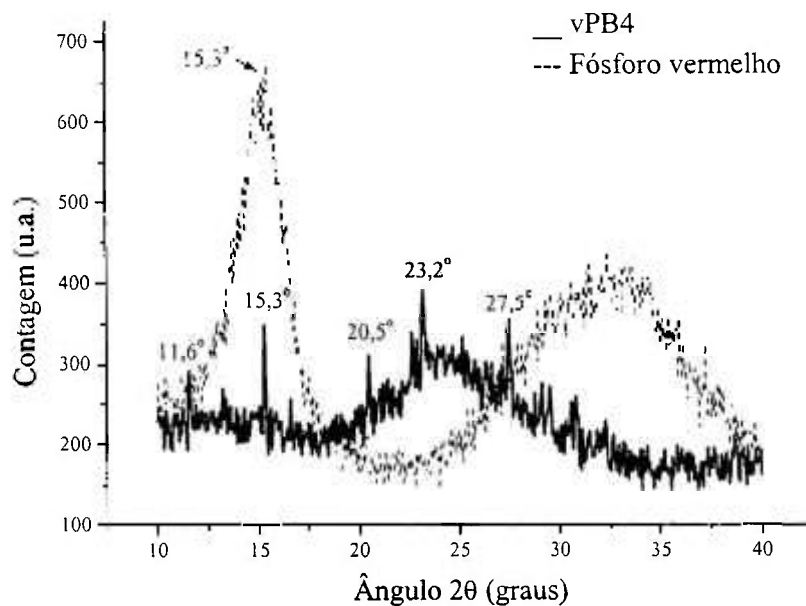


Figura 79 – Difratoograma de raios X do vidro vPB4 e do fósforo vermelho.

Finalmente, no vidro vPB5, não submetido a um tratamento térmico (veja tabela 8), o tamanho médio dos colóides deve ser menor em relação ao do vidro vPB4, a ponto de apresentar somente um pico de cristalização com pequena intensidade no difratograma de raios X correspondente, como mostra a figura 80. Esses resultados apontam para a influência do tamanho dos colóides na cristalização local nos vidros fosfatos com bário.

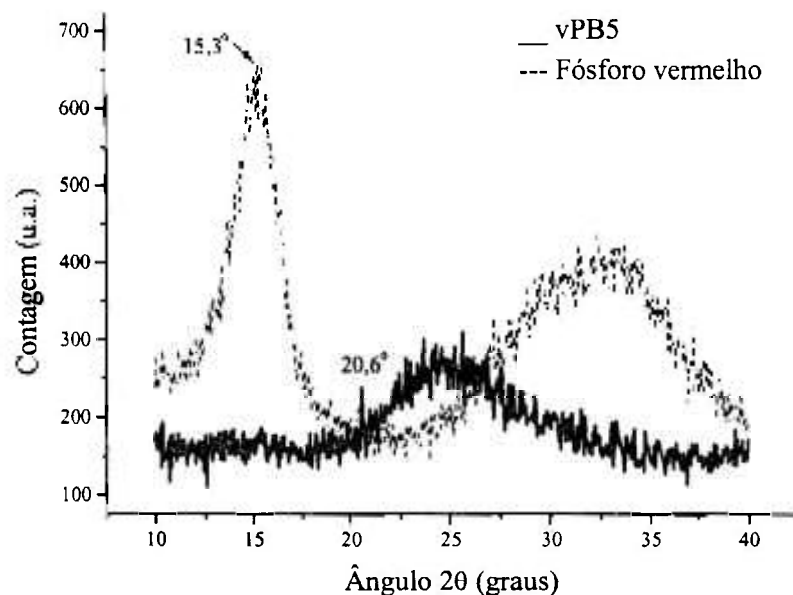


Figura 80 – Difratoograma de raios X do vidro vPB5 e do fósforo vermelho.

Nota-se na figura 77 que o pico localizado em $2\theta = 15,4^\circ$ do vidro vPB2 coincide com a posição do máximo do halo correspondente ao difratograma de raios X do fósforo vermelho em $2\theta = 15,3^\circ$. O mesmo acontece com os difratogramas de X dos vidros vPB3 e vPB4 apresentados nas figuras 78 e 79, respectivamente. A partir destas comparações, supõe-se que o pico (em $2\theta = 15,4^\circ$) indique a presença de fase cristalina do fósforo nas amostras armazenadas por 1 ano. São cinco tipos de estruturas cristalinas possíveis de serem obtidas a partir do fósforo vermelho e a mais comum é a do fósforo de Hittorf que contém dois tipos de unidades: no grupo P_8 e no grupo P_9 [103], veja figuras 81 e 82.

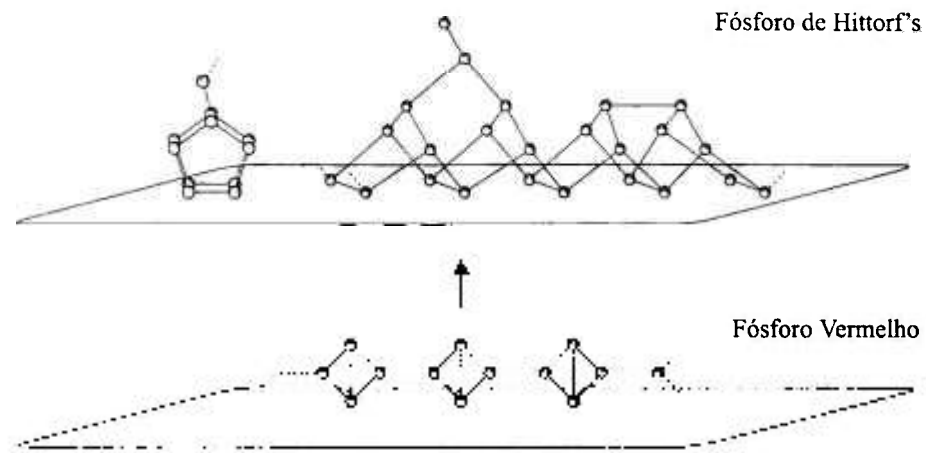


Figura 81 – Modelo cristalino do fósforo vermelho ou fósforo de Hittorf's [105,107].

Assim, supõe-se que o fósforo vermelho, num processo cinético muito lento, muda para o estado de mínima energia e se transforma de uma estrutura amorfa para uma cristalina.

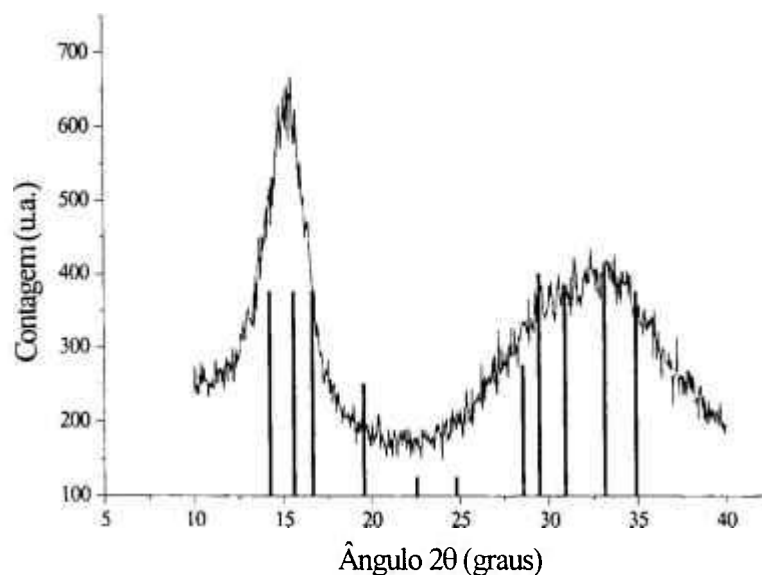


Figura 82 – Comparação dos difratogramas de raios X do fósforo vermelho (amorfo) e do fósforo de Hittorf's (cristalino).

Os colóides cristalinos de fósforo elementar ficam dispersos no vidro e induzem, durante o armazenamento prolongado, a cristalização local indicada pelos picos localizados em $2\theta = 20,6^\circ$, $23,3^\circ$, e $27,6^\circ$ que aparecem nos difratogramas dos vidros vPB2, vPB3 e

vPB4. Portanto, difratogramas indicam a presença de fase vítrea, fase cristalina (com a mesma composição do vidro) e também de uma fase cristalina do fósforo vermelho.

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos vidros vPB2, vPB3, vPB4 e vPB5 (após um ano de armazenamento) são mostradas na figura 83. Nota-se que para os vidros vPB2 e vPB3 (obtidos com resfriamento do líquido logo após atingir 1300° C) as T_g estão próximas (480°C e 488°C respectivamente). O mesmo acontece para os vidros vPB4 e vPB5, obtidos após homogeneização do líquido a 1300°C/30min, com T_g 's de 511°C e 514°C, respectivamente. A diferença notada entre as temperaturas de transição vítrea entre os dois grupos de vidros é devido à perda (que aumenta com tempo) por volatilização de grupos fosfatos durante a fusão, aumentando o teor relativo de óxido de bário em relação ao óxido de fósforo [108].

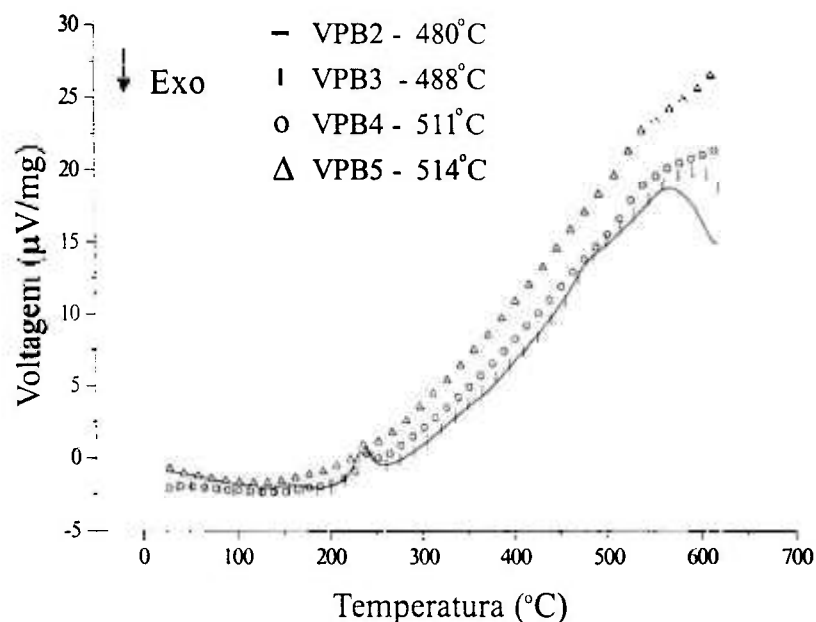


Figura 83 – Curvas de DTA dos vidros vPB2, vPB3, vPB4 e vPB5 e as respectivas T_g 's.

A figura 84 apresenta dois difratogramas de raios x referentes ao vidro vPB3 após um ano de armazenamento e um do vidro vPB3 após o armazenamento e tratamento térmico a 490°C (próximo da T_g) por 20h. veja a figura 83. Observa-se a variação de fases cristalinas presentes. Determinou-se a fase cristalina $\beta\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Esse composto é um metafosfato de bário o que indica que o vidro é estequiométrico. Portanto $\beta\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ corresponde a cristalização do vidro.

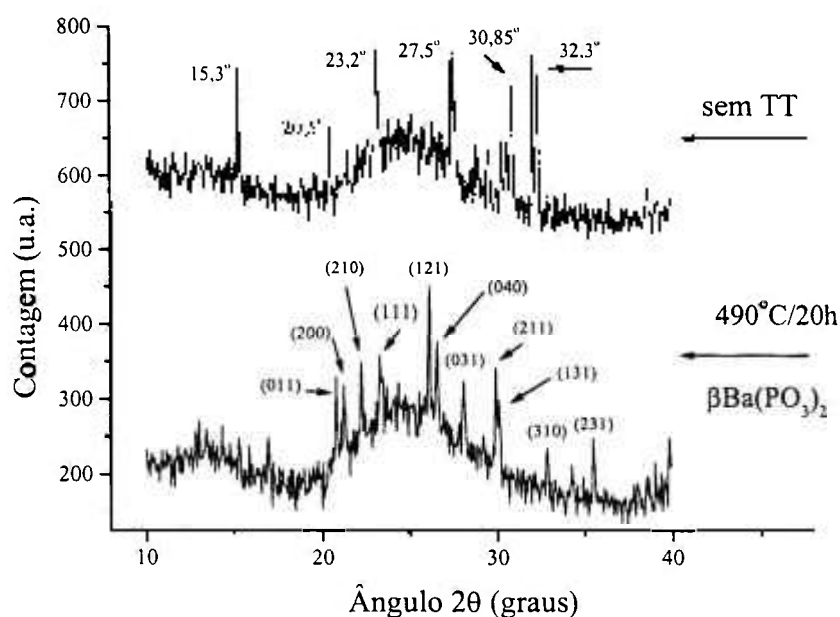


Figura 84 – Difratogramas de raios X do vidro vPB3 com e sem tratamento térmico a 490° C em ar.

O processo partiu da formação de colóides, veja figura 85. Esta é outra maneira de se obter a cristalização (via colóides) do vidro base e possivelmente para todos os vidros fosfatos.

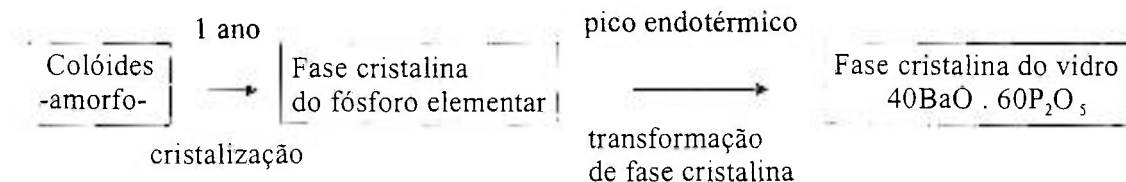


Figura 85 – Seqüência de etapas para a cristalização do vidro base a partir da formação de colóides de fósforo elementar.

Com base nestas observações e considerando o modelo estrutural do fósforo vermelho proposto por Pauling e Simonetta [109,110], mostrado na figura 86, propõe-se que a estrutura vítrea do vidro fosfato contendo dispersões coloidais compostas por P elementar (conforme mostra a fig. 87), passa por um processo de cristalização quando armazenado. E quando submetido um tratamento térmico a 490°C ocorre cristalização, figura 88.

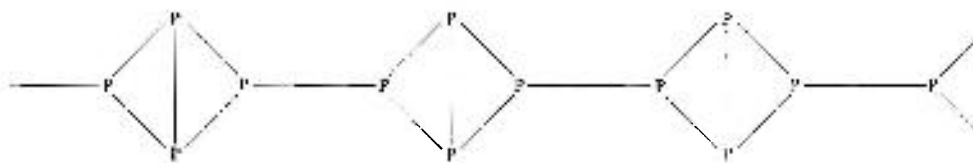


Figura 86 – Modelo do fósforo vermelho proposto por Pauling e Simonetta [109,110].

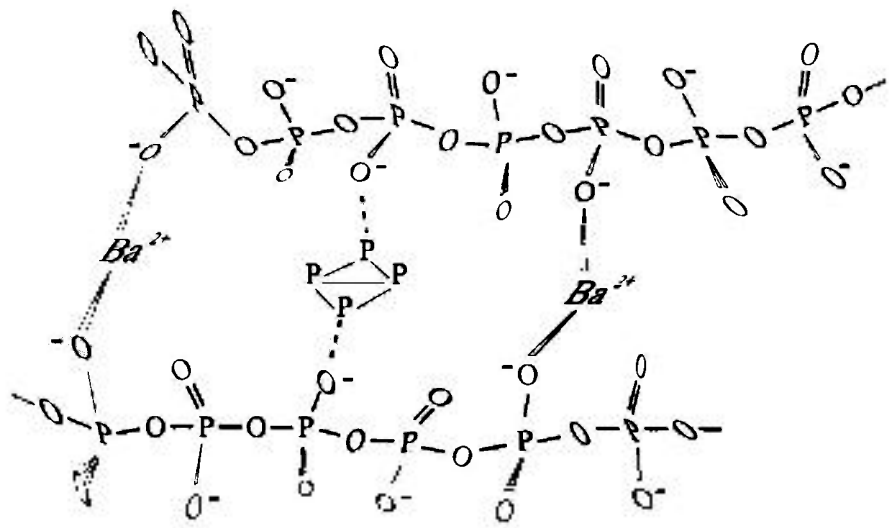


Figura 87 – Modelo de estrutura bidimensional simplificado que contém uma formação de átomos de fósforos do tipo P_4 .

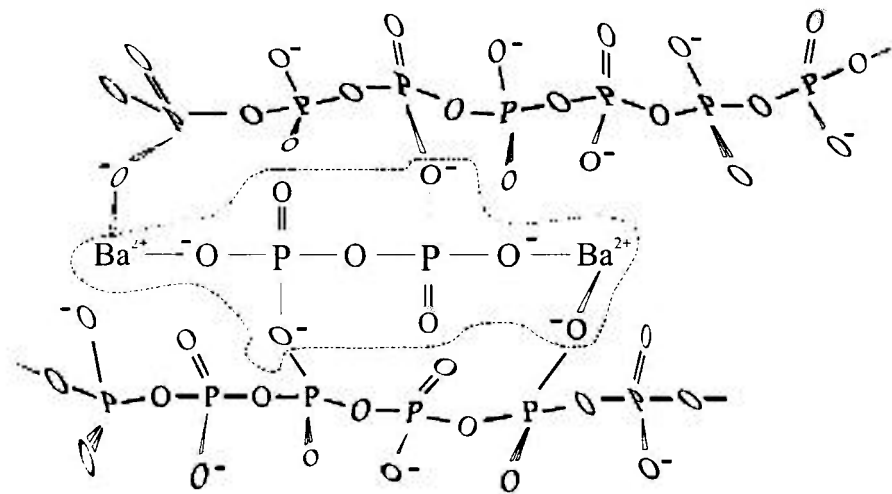


Figura. 88 – Modelo estrutural bidimensional simplificado para a formação cristalina $\beta Ba(PO_3)_2$ no vidro fosfato com bário.

Fases cristalinas foram observadas em vidros fosfatos de bário armazenados à temperatura ambiente. Este efeito é atribuído à presença de dispersões coloidais

previamente geradas durante o processo de obtenção dos vidros. As dispersões coloidais induzem a nucleação de fases cristalinas à temperatura ambiente, num processo relativamente lento (1ano), veja a figura 89.

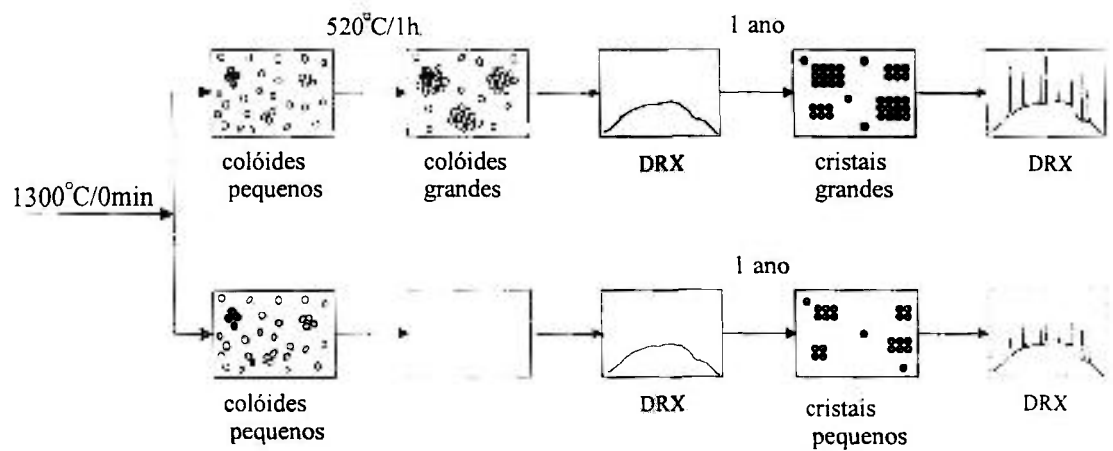


Figura 89 – As diversas etapas de formação de fases que ocorreram a partir da obtenção dos vidros e depois com ou sem tratamento térmico e finalmente depois de 1 ano armazenado na forma de pó e os DRX obtidos das mesmas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] C. R. Kurkjian, *Perspectives on the History of Glass Composition*, BCR (1997).
- [2] R. Brow, J. Non-Cryst. Solids **263&264**, 1-28 (2000).
- [3] J. Wong e C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Dekker, New York, 132-134 (1976).
- [4] A. Klonkowski, Phys. Chem. Glasses **26**, 31-34 (1985).
- [5] J. A. Duffy, Phys. Chem. Glasses **13**, 65-68 (1972).
- [6] W. S. Key e J. C. Miller, ORNL Review **27**, (3), 4-23 (1994).
- [7] W.B. Yelon, C.H. Booth, P.G. Allen, e D.K. Shuh, J. Non-Crystalline Solids **222**, 144-152 (1997).
- [8] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus*, Elsevier Science Publishers B. V., 3 England, 60-28 (1990).
- [9] R. Roy, J. Non-Cryst. Solids **3**, 33-40 (1997).
- [10] A. Guinier, *A Estrutura da Matéria*, 230-248 (1980).
- [11] R. J. Seyler, *Assignment of the Glass Transition*, ASTM, USA 14-30 (1994).
- [12] M. Goldstien e R. Simha, *The glass transition and the nature of the glass state*, annals, NY, Acad. Sci., 279 (1976).
- [13] A. Tool, J. Am. Cer. Soc. **29**, 240 (1946).
- [14] R. J. Borg e G. J. Dienes, J. Chem. Phys., 531-532 (1985).
- [15] P. Andonov, J. Non-Crystalline Solids **3**, 33-40 (1985).
- [16] Mozzi, R. L. e Warren, B E., J. Appl. Cryst., **2**, 164 (1969).
- [17] G. Hagg, J. Chim. Phys. **3**, 42 (1935).
- [18] J. F. Navarro, *El Vidrio*, 2^a ed., TARAVILLA Madri, 498-506 (1991).
- [19] R. Feltre e S. Yoshinaga, *Química*, Ed. Moderna, v. 1, São Paulo, 199 (1977).
- [20] T. Okura, K. Yamashita e T. Kanazawa, Phys. Chem. Glasses **29**, 13-17 (1988).
- [21] A. Levoshkin, A. Petrov e J. E. Montagne, Optics Communications **185**, 399-405 (2000).

- [22] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, C.B. Thorsness, J.S. Hayden, A.J. Thorne, J.M. Cimino, A.J. Marker III, K. Takeuchi, M. Smolley, G.F. Ficini-Dorn, *J. Non-Cryst. Solids* **263**, 342-357 (2000).
- [23] B. Burgkhardt, J.G. Festag, E. Piesch e S. Ugi, : *Radiat. Prot. Dosim.* **66**, (1-4), 187-192 (1996).
- [24] J. H. Vincent e S. P. S. Sangha, *Journal of Research* **13**, 30-38 (1996).
- [25] P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto e C. Svelto, *Optical Materials* **11**, 269-288 (1999).
- [26] F. W. Glaze, J. M. Florence, J. S. Osmalov, D. H. Blackburn, H. F. Shermer, e M. H. Black, *J. Am. Cer. Soc.* **3**, 12-14 (1960).
- [27] D. Stachel, I. Svoboda e H. Fuess, *Acta Cryst.* **C51**, 1049-1050 (1995).
- [28] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge, 337-338 (1982).
- [29] R. K. Brow, *J. Non Crys. Solids* **263&264**, 1-28 (2000).
- [30] K. Meyer, A. Barz e D. Stachel, *Phys. Chem. Glasses* **43**, 108-118 (2002).
- [31] D. G. Holloway, *The Physical Properties of Glass*, Wykham Publitions Ltd, London, 16-17 (1973).
- [32] E. Thilo, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **4**, 12, 232-266 (1965).
- [33] B. S. Bae e M. C. Weinberg, *Glass Technology* **35**, 83-88 (1994).
- [34] E. Kordes e R. Nieder, *Glastecn. Ber.* **41**, 41-47 (1968).
- [35] U. Natura e D. Ehrt, *Glastech Ber. Glass Sci. Technol.*, n2, v74, 23-31 (2001).
- [36] H. Bach e N. Neuroth, *The Properties of Optical Glass*, Springer 2^a ed Berlin, 363-365 (1998).
- [37] R. Wu, J. Myers e M. Myers, *SPIE Photonic West*, 1-6 (2001).
- [38] A. M. Bishay, *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 702 (1961).
- [39] E. Snitzer, *Phys. Rev. Let.* **7**, 444-446 (1961).
- [40] A. M. Finn, *Física*, Edgard Blücher, **2**, São Paulo, 334 (1995).
- [41] D. Ehrt, P. Ebeling e U. Natura, *J. Non Cryst. Solids* **263&264**, 240-250 (2000).
- [42] L. M. Cook, *J. Non-Cryst. Solids* **120**, 152-171 (1990).
- [43] G. Gliemeroth e A. Peters, *J. Non-Cryst. Solids* **38/39**, 625-630 (1980).

- [44] I. Cervinka, J. Bergerová e M. Trojan, J. Non-Cryst. Solids **192&193**, 121-124 (1995).
- [45] A. Mori, Y. Ohishi e S. Sudo, J. Non-Cryst. Solids **194**, 173-179 (1996).
- [46] A. B. Jedlicka e Alexis G. Clare, J. Non-Cryst. Solids **281**, 6-24 (2001).
- [47] H. Bach, SPIE **381**, 113-128 (1983).
- [48] J. Kross e H. Gerloff, SPIE **381**, 138-149 (1983).
- [49] C. H. Greene e D. H. Davis, J. Non-Cryst. Solids **26**, 59-62 (1977).
- [50] R. Hild, S. Kessler e G. Nitzsche, Optik **85**, 123-131 (1990).
- [51] J. Schwider, R. Burow, K. E. Elssner e R. Spolczyk, Appl. Opt. **30**, 752-755 (1990).
- [52] R. F. Bartholomew, J. Non-Cryst. Solids **56**, 332 (1983).
- [53] M. Tomozawa, M. Takata, J. Acoccela, E. B. Watson, T. Takamori, J. Non-Cryst. Solids **56**, 343-348 (1983).
- [54] N. D. Patel et all, Phys. Chem. Of Glasses vol. 24 No.5 october, 431 (983).
- [55] R. W. Adams, Phys. Chem. Glasses **2**, 39 (1961).
- [56] H. Franz e T. Helen, Glastechn. Ber. **40**, 141-148 (1967).
- [57] W. M. Pontuschka, M. Sen e C. G. Rouse, "Técnicas de preparação de vidros especiais" Apostila do curso de pós-graduação , IFUSP (1992).
- [58] W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society Glass Technology, Sheffield (1951), reprinted 1978.
- [59] C. R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, 77-81 (1977).
- [60] R. G. Gossink, J. Non Crys. Solids **26**, 114-157 (1977).
- [61] G. R. Newns e P. Pantelides, Opto-Elect. **5**, 289-296 (1973).
- [62] S. Hirota e T. Izumitani, J. Non Cryst. Solids **29**, 109-117 (1978).
- [63] N. Kitamura, J. Hayakawa e H. Yamashita, J. Non Cryst. Solids **126**, 155-160 (1990).
- [64] D. Ehrt, M. Carl. e T. Kittel, J. Non Cryst. Solids **177**, 405-419 (1994).
- [65] G. H. Sigel e R. J. Ginther, Glass Technol. **9**, 66-69 (1968).
- [66] D. Ehrt, J. Non Crys. Solids **196**, 304-308 (1996).
- [67] J. Duffy, J. Non Crys. Solids **196**, 45-50 (1996).

- [68] J. A. Duffy, *Physics Chemistry Glasses* **13**, 65-68 (1972).
- [69] V. Lou, R. Sato e M. Tomozawa, , *J. Non Crys. Solids* **315**, 13-19 (2003).
- [70] D. Ehrt e W. Vogel, *Nucl. Nuclear Instrum. and Methods in Phys Research* **B65**, 1-8 (1992).
- [71] P. Ebeling, D. Ehrt e M. Friedrich, *Optical Materials* **20**, 101-111 (2002).
- [72] U. Natura, T. Feurer e D. Ehrt, *Nuclear Instrum. and Methods in Phys Research B* **166-167**, 470-475 (2000).
- [73] A. Bishay, *J. Non Crys. Solids* **3**, 54-114 (1970).
- [74] P. W. Levy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 389 (1960).
- [75] J. Wong e C. A. Angell, *Structure by Spectroscopy*, M. Dekker, New York, 346-407 (1976).
- [76] P. Ebeling, D. Ehrt e M. Friedrich, *Phosphorus Res. Bull.* **10**, 484 (1999).
- [77] A. Paul, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 212-215 (1965).
- [78] J. R. Hensler e E. Lell, In *Frontiers in Glass Science and Technology*, ed by S. Bateson, A. G. Sadler, Toronto, 51-57 (1969).
- [79] G. H. Sigel Jr., *Phys. Chem. Solids*, **32**, 2373-2383 (1971).
- [80] J. A. Duffy e M. D. Ingram, *Physics Chemistry Glasses* **16** (6), 119-123 (1975).
- [81] J. A. Duffy e M. D. Ingram, , *J. Non-Cryst. Solids* **21**, 373-410 (1976).
- [82] R. M. Klein e P. I. K. Onorato, *Physics Chemistry Glasses* **21** (6), 199-203 (1980).
- [83] J. A. Duffy, *Physics and Chemistry of Glasses* **42** (3), 151-157 (2001).
- [84] A. Klonkowski, *Physics Chemistry Glasses* **26**, 11-16 (1985).
- [85] G. Mie, *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1980).
- [86] W. A. Weyl, *Glaschemie*, Spring, Berlin, 51-72 (1992).
- [87] R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2389 (1964).
- [88] E. Snitzer, *Bull. Am. Cer. Soc.*, **52**, 516 (1973).
- [89] JU. H.Campbell, T. I. Saratwala e C.B. Thorsness, *J. Non-Cryst. Solids*, **263-264**, 342-357 (2000).
- [90] M. Tomozawa, *J. Am. Cer. Soc.* **56**, 378 (1973).
- [91] J. Jortner e G. Stein, *Bull. Res. Co. Israel* **6^a**, 239 (1957).
- [92] Efimov, A. M.; Pogareva, V. G., *J. Non-Cryst. Solids* **275**. 189-198 (2000).
- [93] M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 1-14 (1983).

- [94] V. Lou, R. Sato e M. Tomozawa, *J. Non Cryst. Solids* **315**, 13-19 (2003).
- [95] G. H. Sigel e R. J. Ginther, *Glass. Technol.* **9**, 66-69 (1968).
- [96] B. T. Long, J. Peters e H. D. Schreiber *Journal Non-Crystalline Solids*, **239**, 126-130 (1998).
- [97] D. K. Sebera, *Electronic Structure and Chemical Bonding*, Blaisdell Publishing Company, 1^a. ed., 214-215 (1966).
- [98] S. G. Griffin e R. G. Hill, *Biomaterials* **21** 399-403 (2000).
- [99] M. A. Bezborodov, É. É. Mazo e V. S. Kaminskii, *Academy of Science USSR PRESS*, vol. 2 Conf. On the Glass State, Leningrad november, 16-20 (1959).
- [100] J. F. Navarro, *Consideraciones sobre la Coloración Rubi de Vidrios Fosfatos Producida por Fosforo Neutro*, Instituto Cerámica y Vidrio, 323-326 (1976).
- [101] T. E. Warren, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **49**, 1904-1908 (1927).
- [102] W. H. Ross, A. R. Merz e K. D. Jacob, *Ind. Engin. Chem.* **21**, 286-288 (1929).
- [103] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 394-523 (1973).
- [104] **J. M. Prison and J. R. Martinelli** *Study of colloidal phosphorous in barium phosphate glasses by gas chromatography and SAXS, submitted for publication.*
- [105] A. F. Craievich, G. Kellermann, L. C. Barbosa and O. L. Alves, *Physical Review Letters* Vol 89 N° 23, 2 de december, 1-4 (2002).
- [106] G. Fasol, M. Cordona, W. Hönl e H. G. V. Schnering, *Sol. State Comm* **52**, 307-310 (1984).
- [107] N. B. Goodman, L. Ley e D. W. Bullett, *Physical Review B* **27**, n. 12, 7440-7450 (1983).
- [108] A. M. Milankovic, A. Gajavic, A. Santic, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **289**, 204-213 (2001).
- [109] L. Pauling and M. J. Simonetta, *Chem. Phys.* **20**, 29 (1952).
- [110] Von H. Thurn and H. Krebs, *Acta Cryst. B* **25**, 125 (1969).